ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHOEFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, WOLF-Kiel und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

156. BAND, 5./6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Elsie Evelyn Wark und *Jan William Wark*, Komplexverbindungen der Weinsäure mit dreiwertigen Metallen. (Eingegangen am 22. 9. 31.)

Erich Pietsch, *Bruno Grosse-Eggebrecht* und *Wadim Roman*, Zur Topochemie der Korrosion und Passivität. II. Untersuchung des Primäraktes der Korrosion an Weicheisen. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 9. 31.)

B. Bruzs, Zur Theorie des Ludwig-Soret-Effekts. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 9. 31.)

Emil Baur, Bemerkung zur Kinetik der Kontaktschwefelsäure. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 9. 31.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Fortsetzung: 3. Umschlagseite.

Die Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Diazoessigester in Kohlenwasserstoffen und ihre Beeinflussung durch Zusätze.

Über die Wirkungsweise von Lösungsmitteln bei chemischen Reaktionen. I.

Von

Arnold Weissberger und Julius Högen.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 8. 31.)

Die Umsetzung von Diazoessigester und Trichloressigsäure in indifferenten Medien und ihre Beeinflussung durch Zusätze von gebräuchlichen Lösungsmitteln und anderen Stoffen wird untersucht, die Reaktionsordnung ermittelt und die Wirkung der Zusätze als Folge der Bildung von Verbindungen mit der Säure aufgeklärt.

Seit Berthelot und Péan de St. Gilles[1]) beobachteten, dass Lösungsmittel die Geschwindigkeit von Reaktionen, die sich in ihnen vollziehen, beeinflussen, hat man sich immer wieder damit beschäftigt, den Grund für diesen Einfluss und einen Zusammenhang zwischen ihm und anderen Eigenschaften der Lösungsmittel aufzufinden[2]). In einigen Fällen ergaben sich Beziehungen zu den Dielektrizitätskonstanten oder den elektrischen Momenten der Solventien, in anderen zu den Löslichkeitsverhältnissen der reagierenden Komponenten, in wieder anderen Fällen wurde die Wirkung der Lösungsmittel mit der Verschiebung von Gleichgewichten tautomerer Formen und mit der Existenz von Verbindungen der reagierenden Stoffe mit den Lösungsmitteln erklärt. Die letzteren werden vor allem dann eine Rolle spielen, wenn ein Reaktionspartner (oder ein Katalysator) umfassende Affinität hat, z. B. eine Säure ist.

Den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktionsfähigkeit von Säuren haben vor allem A. Hantzsch, C. Tubandt,

[1]) Recherches sur les affinités 1862. [2]) Zusammenstellungen von Literatur über den Einfluss der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeiten finden sich bei: C. Tubandt, Lieb. Ann. 354, 259. 1907. H. v. Halban, Habilitationsschrift, Würzburg 1909. P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, S. 399. 1924. F. O. Rice, The mechanism of homogeneous organic reactions from the physical chemical standpoint, New York 1928.

H. v. HALBAN und J. N. BRÖNSTED[1]) mit ihren Mitarbeitern untersucht. Tauglich hierzu sind natürlich nur Reaktionen, an denen sich das Lösungsmittel selbst nicht direkt beteiligt, z. B. schalten alle Verseifungen von vornherein aus.

A. HANTZSCH[2]) untersuchte bei seinen Studien über die Natur der Säuren den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktion mit Diazoessigester.

Diese Reaktion war zuerst von G. BREDIG[3]) und Mitarbeitern messend verfolgt worden. Sie nahmen zunächst an, die Reaktionsgeschwindigkeit hinge von der Konzentration an H-Ionen ab, stellten aber im Verlauf der Untersuchungen fest, dass nicht die H-Ionenkonzentration allein die Geschwindigkeit der Abspaltung des Stickstoffs aus Diazoessigester beherrscht, sondern dass wahrscheinlich auch die undissoziierten Säuremoleküle wirksam sind.

HANTZSCH nahm die Untersuchung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigester auf, um festzustellen, ob zwischen einem auf Grund optischer Daten angenommenen Gleichgewicht von Ester- und Salzformen der Säuren und ihrer chemischen Wirksamkeit ein Zusammenhang bestehe. Dieser trat nicht allgemein zutage und gerade die Untersuchungen mit Diazoessigester bestärkten die Auffassung, dass nicht eine Verschiebung des Gleichgewichts zweier Formen isoliert zu betrachtender Säuremoleküle der Grund der starken Beeinflussung der Aktivität der Säuren durch die Solventien ist, sondern diese auf der Bildung von Verbindungen zwischen den Molekülen der Lösungsmittel und denen der Säure beruht[4]). Bei den Versuchen unter Variation der Lösungsmittel konnten solche Einflüsse aber nicht klar zutage treten, weil die Konzentration des Lösungsmittels gegenüber Diazoessigester und Säure sehr gross

---

[1]) Chem. Rev. 5, 23. 1928. Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2049. 1928.

[2]) A. HANTZSCH, Z. Elektrochem. 24, 201. 1918. 29, 221. 1923. 30, 194. 1924. Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 627. 1925. 60, 1933. 1927. A. HANTZSCH und A. WEISSBERGER, Z. physikal. Ch. 125, 251. 1927.

[3]) G. BREDIG und W. FRAENKEL, Z. Elektrochem. 11, 525. 1905. Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 1756. 1906. W. FRAENKEL, Z. physikal. Ch. 60, 202. 1907. G. BREDIG und P. F. RIPLEY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4015. 1907. H. LACHS, Z. physikal. Ch. 73, 291. 1910. G. BREDIG, Z. Elektrochem. 18, 535. 1912. H. C. S. SNETHLAGE, Z. Elektrochem. 18, 539. 1912. Z. physikal. Ch. 85, 211. 1913. W. S. MILLAR, Z. physikal. Ch. 85, 129. 1913. H. BRAUNE, Z. physikal. Ch. 85, 170. 1913.

[4]) A. HANTZSCH und A. WEISSBERGER, loc. cit. A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1933. 1927.

ist und seine Variation deshalb eine Veränderung des ganzen Systems bedingt, die auch, abgesehen von der Bildung jener Solvate, Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken konnte.

In Verfolgung der von A. Hantzsch und A. Weissberger vertretenen Anschauungen ergab sich deshalb die Frage, ob und in welcher Weise die Aktivität einer Säure verändert wird, wenn man bei Reaktionen in einem möglichst indifferenten Solvens geringe zu jener in stöchiometrischem Verhältnis stehende Mengen der gebräuchlichen Lösungsmittel zusetzt, das System im allgemeinen also nur möglichst wenig ändert.

Wurden dabei Einflüsse auf die Geschwindigkeit einer unter Beteiligung einer Säure verlaufenden Umsetzung festgestellt, so konnten sie aber nicht ohne weiteres als Wirkung der Zusätze auf die Säure angesprochen werden; denn es war möglich, dass die Aktivität des anderen Reaktionspartners, z. B. des Diazoessigesters durch die Zusätze geändert wurde. Der letztere Einfluss wäre aber sicher bei sehr verschiedenen Reaktionspartnern verschiedenartig, und deshalb wurde eine ähnliche Untersuchung wie die vorliegende — die die Wirkung von Zusätzen auf die Reaktion einer Säure mit Diazoessigester behandelt — an der Inversion von optisch aktiven Menthonen mit Säuren vorgenommen.

Die angedeutete Arbeitsweise erlaubte schliesslich, an Stelle der Lösungsmittelzusätze auch andere, und zwar in der Art ihrer Verbindungsbildung mit Säuren wohl charakterisierte Stoffe (Amine) zuzusetzen. Dadurch wurden Daten zum Vergleich mit denjenigen der Lösungsmittel gewonnen, durch die auch die Verbindungen der letzteren mit der Säure charakterisiert werden.

Die Messmethode.

Die Einwirkung der Säure auf den Diazoessigester wird an der Stickstoffentwicklung gasvolumenometrisch verfolgt.

Dazu füllten die oben genannten Autoren die Lösung des einen Reaktionspartners in ein an ein Azotometer angeschlossenes Kölbchen, die sehr konzentrierte des anderen in ein Eimerchen, das mit der Lösung des ersten in der geschlossenen Apparatur vereinigt wurde, schüttelten das Kölbchen in einem Thermostaten und verfolgten die Stickstoffzunahme in dem ausserhalb des Thermostaten befindlichen Azotometer.

In der vorliegenden Untersuchung wurde statt der Verwendung des Eimerchens an dem Reaktionsgefäss ein Hahntrichter angebracht, der erlaubte — ebenfalls

ohne Volumenänderung des Systems Reaktionskölbchen-Azotometer — Ester- und Säurelösungen gleicher Konzentrationen zu vereinigen. Dadurch wurden die durch anfängliche Inhomogenität des Reaktionsgemisches verursachten, bei raschen Umsetzungen nicht unbeträchtlichen Störungen praktisch ausgeschaltet. Ferner wurden Kölbchen und Azotometer in einen Thermostaten eingebaut, so dass das ganze

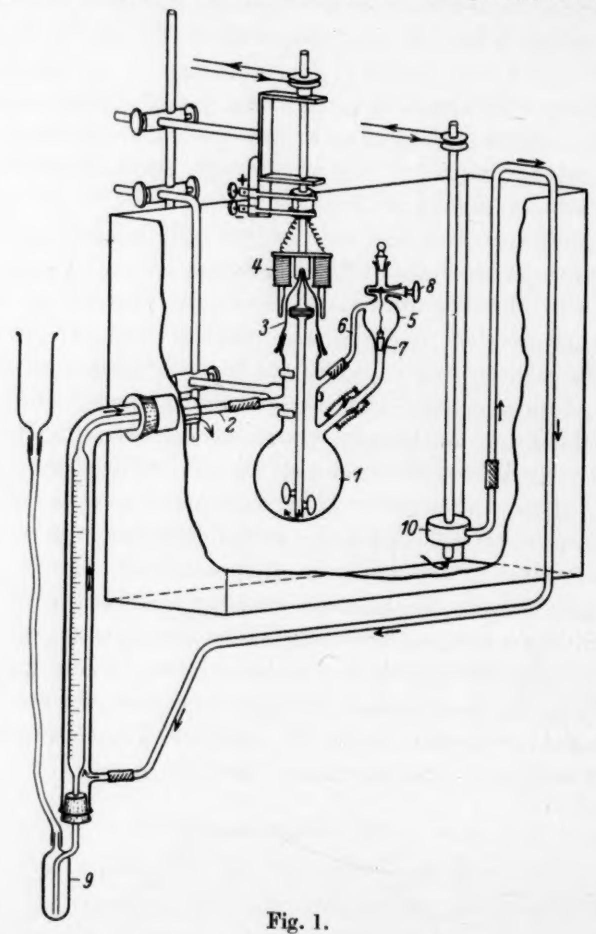


Fig. 1.

System die gleiche Temperatur hatte. Dadurch fielen Fehler, die bei den früheren Anordnungen durch die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsgefäss und Azotometer auftraten, fort. Mit Rücksicht auf die Starrheit der Apparatur wurde schliesslich das Schütteln durch eine elektromagnetische Rührvorrichtung ersetzt.

Diese Apparatur zeigt die Fig. 1. Das Kölbchen 1, in dem die Reaktion vor sich geht, ist durch das Rohr 2 mit dem Azotometer verbunden. Als Sperrflüssigkeit im Azotometer wurde stets dasselbe Lösungsmittel wie im Reaktionsgemisch

verwendet. Das Kölbchen trägt als Verschluss die Schliffkappe 3, die sich oben verjüngt und einem Rührer, der unten im Kolben auf einem Platinstift aufsitzt, als Führung dient. In den Rührer sind in der oberen Hälfte der Kappe im rechten Winkel Eisendrähte eingeschmolzen, so dass dieser durch den Elektromagneten 4, dem auch wieder die ausgezogene Kappe des Reaktionsgefässes als Führung dient, mitgenommen werden kann. Die Rührgeschwindigkeit betrug etwa 150 Touren pro Minute. Ferner trägt das Kölbchen den Trichter 5, der vor Beginn der Reaktion die Lösung der einen reagierenden Komponente aufnimmt, während sich die der anderen im Kölbchen befindet. Dieses ist auch durch das Rohr 6 mit dem Trichter verbunden, so dass sich das Volumen des mit der Bürette verbundenen Raumes bei der Vereinigung der beiden Lösungen nicht verändert. Die Vereinigung geschieht durch Ziehen des Senkschliffventils 7, das ein rasches Zusammenfliessen der Lösungen ermöglicht. Bedient wird das Ventil durch den in den Trichterhals horizontal eingeschliffenen Stöpsel 8, mit dem es durch zur Litze gedrehten dünnen Platindraht verbunden ist. Der beschriebene Apparat ist in der aus der Figur ersichtlichen Weise in einen Thermostaten eingebaut. Das einer Gaswaschflasche ähnliche, an die Bürette angeschmolzene Gefäss 9 sorgt dafür, dass Gasblasen, die bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln manchmal auftreten — vermutlich dadurch, dass jene den Gummischlauch angreifen — nicht in die Bürette eindringen. Die Druckpumpe 10 lässt das Wasser des Thermostaten in dem durch die Pfeile angegebenen Sinne umlaufen. Um ein Eindringen von Eisstückchen in die Pumpe zu verhindern, wurde auf ihr Saugrohr ein Kupfernetz aufgelötet. Der Elektromagnet wurde mit einem auf der Schliffkappe 3 ruhenden Korb aus Kupferdrahtnetz umgeben, um ihm im Eisbad ein ungehindertes Rotieren zu ermöglichen.

Die Temperaturkonstanz wurde bei den bei 0° ausgeführten Versuchen durch Füllung des Thermostaten mit Eis und Wasser gewährleistet. Bei den wenigen Versuchen bei 10° wurde die Temperatur durch ein $^1/_{10}$°-Thermometer kontrolliert und durch den Experimentator reguliert.

Die Reaktionskölbchen hatten, je nach dem Volumen der reagierenden Flüssigkeiten, Fassungsvermögen von 25, 50 und 100 cm³. Sie waren, um Stickstoffübersättigungen tunlichst zu vermeiden, innen mattiert; dem gleichen Zweck diente der Zusatz einiger Körnchen gereinigten und getrockneten Seesandes.

Die Volumina der reagierenden Lösungen ergeben sich aus den in der Tabelle 14 vermerkten Molaritäten und Einwaagen des Esters.

Als Säure diente wegen ihrer Zugänglichkeit, Löslichkeit und passenden Reaktionsfähigkeit[1]) Trichloressigsäure. Als Lösungsmittel musste natürlich ein möglichst indifferentes[2]) gewählt werden. Ein gesättigter Kohlenwasserstoff erschien am geeignetsten, und unter diesen wieder wegen seiner Zugänglichkeit und der Möglichkeit energischer Reinigung Hexan, das ferner einen genügend tiefen Schmelzpunkt hat, um ein Arbeiten bei 0° zu gestatten. Bei dieser Temperatur

---

1) A. Hantzsch und A. Weissberger, loc. cit. 2) Vgl. hierzu die 2. Abhandlung dieser Reihe von A. Weissberger und K. Fasold. Z. physikal. Ch. (A). Erscheint demnächst.

verläuft die Reaktion zwischen Diazoessigester und Trichloressigsäure so gemässigt, dass sie sich noch in 0·1 mol. Lösungen von Ester und Säure bequem messen lässt.

Da einige der zu untersuchenden Zusätze mit Trichloressigsäure in Hexan unlösliche Salze bildeten, wurden ferner Versuche in Toluol und zum Vergleich eine Messung in Benzol angestellt.

Die Volumina der Lösungen in Trichter und Kölbchen vor Beginn der Reaktionen waren identisch und wurden so gewählt, dass nach ihrer Vereinigung die Reaktionsgemische die bei den Versuchen angegebenen Konzentrationen hatten. Bei den Versuchen unter Zusätzen befand sich der Zusatz stets in der Esterlösung.

Die erforderliche Menge Diazoessigester wurde für jeden Versuch abgewogen. Von der getrockneten, im Vakuum destillierten Trichloressigsäure wurde in dem betreffenden Solvens eine Lösung hergestellt, deren Konzentration durch Titrieren mit Natriumcarbonat und Methylorange als Indicator festgestellt wurde. Die zu den Versuchen benötigten Lösungen wurden durch entsprechendes Verdünnen hergestellt.

Die Zeiten wurden mit einer Stoppuhr gemessen, die Endvolumina durch Beobachtung der Stickstoffentwicklung bis zur Konstanz, bei schnell verlaufenden Reaktionen in der oben beschriebenen Apparatur, bei sehr langsamen Umsetzungen, um jene Apparatur für die Geschwindigkeitsmessungen frei zu bekommen, in Parallelversuchen mit einer einfacheren Anordnung.

Letztere war der oben beschriebenen ähnlich gebaut, jedoch ohne Rührvorrichtung. Vor der Ablesung wurde das Kölbchen mit der Hand geschüttelt. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber, weil es nicht so leicht verdunstet wie die organischen Lösungsmittel und, da es sich nicht um Geschwindigkeitsmessungen handelte, seine Trägheit nicht störte.

Nebeneinander verlaufende Reaktionen.

Da Diazoessigester mit Säuren unter Bildung verschiedener Endprodukte reagieren kann, lässt die messende Verfolgung der Stickstoffentwicklung nicht von vornherein Schlüsse auf die Geschwindigkeit einer bestimmten Reaktion zu.

Als Produkte der Umsetzung des Diazoessigesters mit Säuren werden die folgenden angegeben.

I. Glykolsäureester und β-Alkoxyessigester[1]).

$$ROH + N_2CH{-}COOC_2H_5 \rightarrow CH_2(OR){-}COOC_2H_5 + N_2.$$

Diese Reaktion tritt in verdünnten wässerigen (R gleich H) und alkoholischen Säurelösungen ein.

[1]) Th. Curtius, J. pr. Ch. 38, 414. 1888.

II. Doppelester[1]).

In hydroxylfreien Lösungsmitteln werden die Säuren im allgemeinen unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Glykolsäureestern angelagert, die auch an der alkoholischen Hydroxylgruppe verestert sind.

$$XH + N_2CH{-}COOC_2H_5 \rightarrow CH_2X{-}COOC_2H_5 + N_2.$$

III. Fumarsäurediäthyl- und Pyrazolintricarbonsäure-ester.

Gelegentlich, z. B. bei der Zersetzung des Diazoessigesters mit Salzsäure in Chloroform wurde Fumarsäurediäthylester beobachtet[2]).

$$\text{a)}\quad 2\,N_2CH - COOC_2H_5 \rightarrow \begin{matrix} HC - COOC_2H_5 \\ \| \\ C_2H_5OOC - CH \end{matrix} + N_2$$

b) Dieser kann schliesslich mit noch vorhandenem Diazoessigester unter Bildung von Pyrazolintricarbonsäureester[3]) weiter reagieren.

Wenn in dieser Arbeit die Einflüsse der Zusätze auf die Wirksamkeit einer Säure verglichen werden sollten, so durfte dieser Vergleich natürlich nur für ein und dieselbe Reaktion[4]) durchgeführt werden. Es musste also, wenn mehrere Reaktionen nebeneinander verliefen, die Geschwindigkeit der einen von ihnen bestimmt werden, und zwar zweckmässig derjenigen, die unter den verschiedenen zu untersuchenden Bedingungen gleichermassen vorherrschte, keinesfalls natürlich der Reaktion I, die in ihrer Bilanz vom Lösungsmittel bzw. Zusätzen nicht unabhängig ist.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische konnte Pyrazolintricarbonsäureester nie nachgewiesen werden. Damit entfällt die Reaktion IIIb.

Die Reaktionen I und IIIa verlaufen ohne Verbrauch der Säure, bei der Reaktion II verschwindet diese dagegen im gleichen Masse wie der Diazoessigester. Der Anteil von Reaktion II an einer Simultanreaktion von I bis IIIa kann deshalb durch Rücktitration der Säure und Feststellung ihres Verbrauchs ermittelt werden.

Die Titrationen geschahen in methylalkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ norm. Natriummethylatlösung[5]) und Methylrot als Indicator, denn Titrationen mit Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat in wässerigen Lösungen wurden durch Verseifung der entstandenen Doppelester ungenau.

[1]) H. Lachs, Z. physikal. Ch. **73**, 291. 1910. [2]) E. Buchner u. v. d. Heide, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 346. 1901. [3]) Th. Curtius, J. pr. Ch. **91**, 47. 1915. [4]) H. v. Halban, Z. Elektrochem. **29**, 434. 1923. [5]) H. Meerwein, Lieb. Ann. **453**, 43. 1927.

Die Ergebnisse der Titrationen sind in Tabelle 1 angeführt. Es geht aus ihr hervor, dass die **Reaktion II in allen untersuchten Fällen vorherrschte. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion war also zu ermitteln und der Diskussion der Zusatzeinflüsse zugrunde zu legen.**

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Esterkonzentration Mol/Liter	Säurekonzentration norm.	Lösungsmittel	Temp.	Zusatz 0·1 Mol/Liter	Säureverbrauch in Prozenten	Stickstoffentwicklung in Proz. d. Th.
1	0·1	0·1	Hexan	0	—	88·7	92·3
2	0·04	0·04	„	0	—	85·7	90·0
3	0·02	0·02	„	0	—	86·2	85·7
4	0·01	0·01	„	0	—	87·2	79·5
17	0·1	0·1	„	10	—	87·9	94·4
18	0·1	0·1	Toluol	0	—	88·8	92·6
19	0·1	0·1	„	10	—	89·3	96·0
20	0·1	0·1	Benzol	10	—	89·7	93·5
21	0·1	0·1	Hexan	0	Anisol	88·1	90·7
22	0·1	0·1	„	0	Benzol	86·9	93·1
23	0·1	0·1	„	0	Diphenyläther	84·8	90·9
24	0·1	0·1	„	0	Benzophenon	87·0	92·3
25	0·1	0·1	„	0	Acetophenon	86·6	90·4
26	0·1	0·1	„	0	Aceton	84·7	90·9
27	0·1	0·1	„	0	Äthylalkohol	76·1	83·7
28	0·1	0·1	„	0	Heptylalkohol	73·3	82·0
29	0·1	0·1	„	0	Octylalkohol	78·5	80·7
30	0·1	0·1	„	0	Menthon	70·5	76·3
31	0·1	0·1	„	0	Äthyläther	82·8	88·7
32	0·1	0·1	„	0	Trichloracetylglykolsäureäthylester	75·3	77·9
33	0·1	0·1	Toluol	0	Tribromanilin	86·2	92·2
34	0·1	0·1	„	0	Triphenylamin	89·3	91·5
35	0·1	0·1	„	0	Diphenylamin	87·5	92·6
36	0·1	0·1	„	0	Menthon	87·4	81·0

Die Berechnung der Versuche.

In der Annahme, dass die Reaktion II, da Säure und Diazoessigester gleichermassen verbraucht werden, nach der II. Ordnung verläuft, und um zu berücksichtigen, dass die erwähnten und vielleicht noch andere Nebenreaktionen die **Säurekonzentration nicht ver-**

mindern, wurde die Berechnung bei Versuchen mit äquivalenten Mengen Diazoester und Säure an Hand der Formel

$$k = \frac{1}{t \cdot (1 - m) a} \cdot \ln \frac{a - mx}{a - x}$$

durchgeführt. Diese ist von K. Lorey für simultane Reaktionen I. und II. Ordnung aufgestellt worden[1]). t bedeutet die Zeit, bei der

---

[1]) K. Lorey, Dissertation, S. 19, Leipzig 1927. Wir geben die Ableitung gekürzt im folgenden an, da die zitierte Literatur schwer zugänglich ist:

Ist a die Anfangskonzentration des Diazoesters, b die der Säure und x die Konzentration der Stickstoffabspaltungsprodukte ohne Säureanlagerung nach der Zeit t, y die des Trichloracetylglykolsäureest^rs und

$$z = x + \qquad (1')$$

die des entwickelten Stickstoffs, so ist

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - z \quad - y) \qquad (2')$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(a - z, \quad - y). \qquad (3')$$

Die Rücktitration nach beendeter Reaktion ergibt den Säureverbrauch, also den Anteil der Reaktion II (3′). Wird dieser auf Eins bezogen, so folgt

$$y_\infty = m \cdot b \qquad (4')$$

und daraus, wenn $z_\infty = a$ ist, mit $x_\infty + y_\infty = z_\infty$

$$x_\infty = z_\infty - y_\infty = a - mb. \qquad (5')$$

Aus (4′) und (5′) ergibt sich

$$\frac{y_\infty}{x_\infty} = \frac{m \cdot b}{a - mb} \qquad (6')$$

und, wenn die Reaktionen simultan verlaufen, d. h. x und y zu jeder Zeit einander proportional sind,

$$\frac{y}{x} = \frac{m \cdot b}{a - mb} = \text{const}, \qquad (7')$$

also mit (1′)

$$x = z \cdot \frac{a - m \cdot b}{a} \qquad (8')$$

und

$$y = z \cdot \frac{m \cdot b}{a} \cdot \qquad (9')$$

Differentiation von (1′) nach t liefert

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = \frac{dz}{dt} \cdot \qquad (10')$$

Addition von (2′) und (3′) und Ersatz von $\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt}$ nach (10′), von y nach (9′) und von $k_1 + k_2$ durch k ergibt:

$$\frac{dz}{dt} = k(a - z)\left(b - \frac{m \cdot b}{a} z\right)$$

und dessen Integration

$$k = \frac{1}{t(1 - m) b} \ln \frac{a - m \cdot z}{a - z},$$

für gleiche Anfangskonzentrationen von Ester und Säure also die im Text stehende Gleichung.

x cm³ Stickstoff entwickelt waren, a das Stickstoffendvolumen und m den durch Rücktitration festgestellten bimolekularen Anteil der Reaktion.

Man kann die durch totale Integration erhaltene LOREYsche Formel durch Subtraktion eines zweiten, analog gebauten Gliedes in die Formel

$$k(t_2 - t_1) = \frac{1}{(1-m)a} \cdot \ln \frac{a - m x_2}{a - x_2} - \frac{1}{(1-m)a} \cdot \ln \frac{a - m x_1}{a - x_1}$$

umwandeln. Die Durchführung der Subtraktion nach Auflösung nach t_1 und t_2 ergibt

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{k(1-m)a} \cdot \ln \frac{(a - m x_2)(a - x_1)}{(a - m x_1)(a - x_2)}$$

und die Auflösung nach k liefert die, auch aus der Differentialgleichung durch Integration zwischen den Grenzen x_2 und x_1 bzw. t_2 und t_1 erhältliche Formel

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{(1-m)a} \cdot \ln \frac{(a - m x_2)(a - x_1)}{(a - m x_1)(a - x_2)}. \qquad (1)$$

Gegenüber der Ausgangsformel hat sie den Vorteil, dass ein etwaiger Gang der k-Werte sauberer in Erscheinung tritt und anfängliche Störungen nicht die später liegenden k-Werte beeinflussen. Nach dieser Formel wurden deshalb die Versuche mit äquivalenten Mengen Ester und Säure berechnet.

Der Geschwindigkeitskoeffizient k setzt sich nach LOREY aus k_{I} und k_{II} zusammen, wobei k_{I} den Koeffizienten für den monomolekularen, k_{II} denjenigen für den bimolekularen Anteil der Reaktion bedeutet. k_{II} ist also der Geschwindigkeitskoeffizient der uns interessierenden Reaktion und ergibt sich als

$$k_{\mathrm{II}} = m \cdot k. \qquad (2)$$

Die Versuche, bei denen wir die Komponenten in nichtäquivalenten Mengen zur Reaktion brachten, wurden zunächst nach der allgemeinen Formel für bimolekulare Reaktionen[1])

$$k_{\mathrm{II}} = \frac{\log(A - x) - \log(B - x) - (\log A - \log B)}{0{\cdot}4343 \cdot (A - B) \cdot t} \qquad (3)$$

berechnet.

Zur Berechnung wurden, wo nichts anderes vermerkt ist, die gefundenen Endvolumina verwendet. Hatte sich während eines Versuchs der Barometerstand nicht verändert, so war dabei eine Reduktion der entwickelten Gasvolumina, die sonst auf gleiche Bedingungen erfolgte, überflüssig.

[1]) W. OSTWALD, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II, 2, S. 217.

Die entwickelten Stickstoffmengen sind in der letzten Spalte der Tabelle I angegeben.

In den meisten Fällen beträgt das Defizit gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Stickstoffvolumen weniger als 10%. Nur bei den Versuchen mit Zusätzen von Alkoholen und einigen Ketonen steigt es auf nahezu 20% an.

Eine 100%ige Entwicklung von Stickstoff aus Diazoessigester ist selbst bei den Reaktionen in wässeriger Lösung nie beobachtet worden. Der Grund hierfür und für die in dieser Arbeit beobachteten Minderentwicklungen kann einmal in dem Eintreten von unbekannten Nebenreaktionen liegen oder, was wahrscheinlicher ist, daran, dass der Stickstoff in den Reaktionsgemischen nicht unbeträchtlich löslich ist.

Bei der Berechnung der „Mittel"-Werte, die zum Vergleich der angestellten Versuche untereinander dienen sollen, müssen zwei Typen von Reaktionen unterschieden werden.

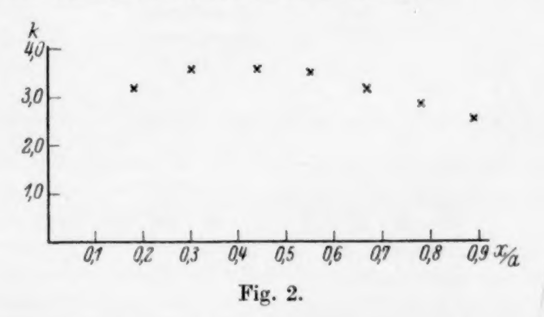


Fig. 2.

Erstens diejenigen, die nach der Berechnung mit der oben angegebenen Formel Konstanten mit mässigen Schwankungen am Anfang und am Ende der Reaktion, aber ohne einen systematischen Gang ergeben. In diesem Falle wurde unter Fortlassung der ersten und letzten Werte eines Versuchs in der üblichen Weise das arithmetische Mittel gebildet (k_M bzw. $k_{II\,M}$). Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der k-Werte einer solchen Reaktion von dem Umsatz, d. h. vom Verhältnis der in der zu k gehörigen Zeit entwickelten Stickstoffmenge zur Gesamtmenge.

Schwieriger liegt der Fall bei der zweiten Gruppe von Reaktionen, bei der die mit der angegebenen Formel berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten einen systematischen Gang zeigen und zeigen müssen: Stets dann, wenn Zusätze auf den Verlauf einer Reaktion hemmend wirken, ist zu erwarten, dass ihre Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Zeit eine Verminderung erfahren; denn der Überschuss des Zusatzes gegenüber Diazoessigester und Säure wird natürlich in

dem Masse, wie die Reaktion fortschreitet, grösser, da zwar Ester und Säure, aber im allgemeinen nicht die Zusätze eine Verminderung erfahren, bzw. die der letzteren, wo sie überhaupt eintritt (Wasser, Alkohole), geringfügig bleibt. Fig. 3 stellt analog Fig. 2 die Abhängigkeit der k-Werte vom Umsatz bei einer solchen Reaktion dar.

Bei diesen Reaktionen kann natürlich nicht in der oben angegebenen Weise ein Mittelwert errechnet werden, vielmehr ist zum Vergleich verschiedener Reaktionen untereinander festzustellen, welche Geschwindigkeiten sie unter bestimmten Konzentrationsbedingungen haben.

Die ersten gemessenen k_{II}-Werte zum Vergleich heranzuziehen, wäre unzweckmässig, da allgemein im Anfang von Reaktionen Störungen auftreten, zumal bei den in Frage stehenden Versuchen, wo

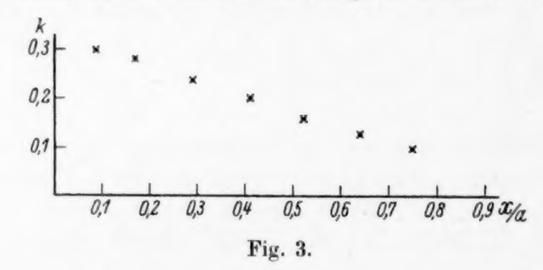


Fig. 3.

sich die Löslichkeit des Stickstoffs in den Reaktionsmedien (siehe oben) anfangs besonders geltend macht. Die Geschwindigkeiten beim Beginn der Umsetzungen, wo die Zusammensetzung der Reaktionsgemische durch Einwaagen gegeben ist, können deshalb nur durch Extrapolation auf die Zeit Null unter Vernachlässigung der Anfangswerte bestimmt werden ($k_{II,0}$). Das geschieht ohne Willkür bei Umsetzungen, deren k-Umsatzkurve annähernd gerade ist, in anderen Fällen liegt in dieser geradlinigen Extrapolation über die Anfangszeit eine gewisse Willkür.

Sie wäre zu vermeiden, wenn man zum Vergleich k-Werte eines Stadiums der Reaktionen heranzöge, in denen erfahrungsgemäss die gemessenen k-Werte der arithmetisch zu mittelnden Reaktionen mit den Mittelwerten praktisch übereinstimmen, etwa die nach Umsetzung von 35% der Säure gemessenen Werte ($k_{II,35}$).

Die Konzentration der Säure in diesem Stadium der Reaktion ist mit 65% der Einwaage definiert, die des Esters wegen Nebenreaktionen um einen freilich kleinen Betrag geringer.

Der Punkt auf der Umsatzachse der k-Umsatzkurven, an dem 35% der Säure umgesetzt sind, ergibt sich, wenn man die durch Endtitration bestimmte Grösse m, also den Anteil der bimolekularen, die Säure verbrauchenden Reaktion in 0·35 dividiert. Den zugehörigen Wert $k_{II,35}$ liefern die k-Umsatzkurven.

Einen Vergleich der $k_{II,0}$- und der $k_{II,35}$-Werte von Reaktionen mit Zusätzen gestattet die Tabelle 2.

Tabelle 2. Ester 0·1 mol. Säure 0·1 norm. Zusatz 0·1 mol. Temperatur 0°.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Zusatz	$k_{II,0}$	$k_{II,35}$	$\frac{k_{II,0}}{k_{II,35}}$
24	Hexan	Benzophenon	1·05	0·79	1·33
25	„	Acetophenon	0·63	0·49	1·29
26	„	Aceton	0·49	0·35	1·40
31	„	Äthyläther	0·26	0·16	1·63
30	„	Menthon	0·42	0·25	1·68
29	„	Octylalkohol	0·44	0·22	2·0
27	„	Äthylalkohol	0·43	0·19	2·26
28	„	Heptylalkohol	0·45	0·20	2·25
35	Toluol	Diphenylamin	0·67	0·55	1·22
36	„	Menthon	0·25	0·18	1·39

Die Quotienten $\frac{k_{II,0}}{k_{II,35}}$ steigen von einem etwas über Eins liegenden Wert, wie zu erwarten, im allgemeinen mit dem Hemmungsvermögen der Zusätze an. Auffallend hohe Werte der Quotienten ergeben die Versuche unter Zusatz von Alkoholen.

Eine Veresterung der Trichloressigsäure mit den Alkoholen, an die man als Ursache des besonderen Abfalls der Geschwindigkeitskoeffizienten bei diesen Versuchen denken könnte, kommt nicht in Frage, da sich der Titer einer Trichloressigsäure in Hexan, die Alkohol in den fraglichen Konzentrationen enthielt, während der Versuchszeiten nicht änderte.

Dagegen tritt bei diesen Reaktionen nach den Titrationsergebnissen eine nicht unbeträchtliche Steigerung des Anteils der Reaktion ohne Säureverbrauch ein, es entstehen also Äther des Glykolsäureesters, und Äther sind, wie der Versuch mit Äthyläther (siehe S. 343) zeigt, sehr wirksame Inaktivatoren der Reaktion zwischen Diazoessigester und Trichloressigsäure. Sie werden es also sein, die den besonderen Abfall der Geschwindigkeitskoeffizienten bei den Reaktionen mit Alkoholzusätzen verursachen.

Der Vergleich der $k_{II,0}$- und $k_{II,35}$-Werte zeigt zur Genüge, dass die Fehler bei der Extrapolation auf die $k_{II,0}$-Werte nicht gross sein können. Es werden deshalb im weiteren Verlauf der Untersuchungen nur die $k_{II,0}$-Werte zur Diskussion herangezogen.

Die Versuche ohne Zusätze. Prüfung der Reaktionsordnung.

Eine Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Messungen von mittlerer Geschwindigkeit erlaubt die Tabelle 3. Sie enthält die Daten dreier unabhängig voneinander ausgeführter Versuche. Die abgelesenen Stickstoffvolumina sind unter Berücksichtigung des Dampfdruckes des

Lösungsmittels auf Normalbedingungen reduziert und finden sich in den Spalten 2, 4 und 6, die zu ihnen gehörenden Zeiten in Spalte 1. Die nach Formel (1) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k sind in den Spalten 3, 5 und 7 eingetragen.

Tabelle 3. Ester 0·1 mol.; Säure 0·1 norm.; Lösungsmittel: Hexan; Temperatur 0°.

t in Min.	Versuch Nr. 1 x	Versuch Nr. 1 k_{II}	Versuch Nr. 1a x	Versuch Nr. 1a k_{II}	Versuch Nr. 1b x	Versuch Nr. 1b k_{II}
0·5	3·09		3·28		3·36	
1·0	7·79	2·6	8·07	2·7	8·03	2·7
1·5	12·31	3·3	12·67	3·4	12·7	3·5
2·25	17·29	3·3	17·84	3·5	17·84	3·5
3·25	21·71	3·1	22·53	3·5	22·41	3·4
5·0	26·69	3·1	27·37	3·3	27·18	3·2
8·5	31·67	2·9	32·21	3·0	31·94	2·9
19·0	37·11	2·8	37·20	2·7	36·79	2·4
		$k_{II,M}$ 3·0		$k_{II,M}$ 3·2		$k_{II,M}$ 3·1

Die k-Werte der Tabelle 3 erweisen sich ebenso wie diejenigen innerhalb der übrigen Versuche mit äquivalenten Mengen Ester und Säure (Versuche Nr. 1 bis 4 und 17 bis 20) als **gut konstant**. Auch die Konstanz der mittleren k-Werte beim Vergleich der im gleichen Solvens und bei gleicher Temperatur angestellten Versuche untereinander ist, wie Tabelle 4 zeigt, noch **befriedigend**; denn die Geschwindigkeitskoeffizienten ändern sich bei einer Konzentrationsänderung von 1:10 nur um 30%.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Temp.	Konzentrationen von Ester und Säure	$k_{II,M}$
1	Hexan	0	0·1	3·0
2	„	0	0·04	2·8
3	„	0	0·02	2·1
4	„	0	0·01	2·1
17	„	10	0·1	5·0
18	Toluol	0	0·1	1·3
19	„	10	0·1	2·1
20	Benzol	10	0·1	3·2

Auf dieser Tabelle sind ausser den eben besprochenen noch die $k_{II,M}$-Werte von Messungen angegeben, die bei 0° in **Toluol** sowie bei 10°

in Hexan, Toluol und Benzol ausgeführt wurden. Der Vergleich der letzteren zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von Hexan zu Benzol auf etwa 60% sinkt, und der Wert in Toluol etwa um noch 30% niedriger, als der in Benzol gefundene liegt. Es ist möglich, dass die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit die gleiche Ursache hat, die beim Vergleich von Salzsäure in Benzol und gesättigten halogenierten Kohlenwasserstoffen angenommen wurde[1]), dass nämlich die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit der Säure Molekülverbindungen bilden, die diese in ihrer Wirksamkeit verringern. Vielleicht machen sich aber auch die Löslichkeiten der Reaktionspartner im Sinne von H. v. HALBAN[2]) bemerkbar.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion zwischen 0° und 10° ergibt sich aus den Messungen in Hexan und Toluol zu 1·7.

Auf Grund der oben erwähnten Konstanz der $k_{II,M}$-Werte bei den mit äquivalenten Mengen Ester und Säure angestellten Versuchen könnte man annehmen, dass die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten nach der II. Ordnung dem wirklichen Verlauf der Umsetzung gut entspricht, d. h. dass Ester und Säure bei der fraglichen Reaktion II nicht nur im äquivalenten Verhältnis verbraucht werden, sondern auch im Verhältnis 1:1 in die Reaktion eingehen, und dass Assoziationen von Säure und Ester mit sich selbst und untereinander zu vernachlässigen sind.

Das Bild ändert sich aber, wenn die Komponenten im nichtäquivalenten Verhältnis zur Reaktion gebracht werden.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Versuche wurden, wie erwähnt, zunächst nach der allgemeinen Formel für Reaktionen II. Ordnung (3) berechnet. Die unter der Annahme des bimolaren Verlaufs der Reaktionen (II, S. 327) aus den eingewogenen Säure- oder Estermengen berechneten Stickstoffvolumina stimmten mit den tatsächlich entwickelten soweit überein (siehe die Spalten 6 der Tabellen 6 und 7), dass für A die Anfangskonzentrationen des Esters bzw. der Säure eingesetzt wurden.

Bei den mit überschüssiger Säure angestellten Versuchen ergab sich zwar, wie Tabelle 5 zeigt, wieder eine ganz befriedigende Konstanz der extrapolierten $k_{II,0}$-Werte.

---

[1]) A. HANTZSCH und A. WEISSBERGER, Z. physikal. Ch. **125**, 262. 1927.
[2]) H. v. HALBAN, Habilitationsschrift, Würzburg 1909.

Tabelle 5. Lösungsmittel: Hexan. Temperatur 0°.

Versuch Nr.	Konzentration der Säure in Normalitäten	Konzentration des Esters in Molaritäten	$k_{II,0}$	Stickstoffentwicklung in Proz. d. Th.
5	0·2	0·1	2·95	93·9
1	0·1	0·1	3·0[1])	92·3
6	0·14	0·04	4·1	93·4
7	0·12	0·04	3·7	95·9
8	0·10	0·04	3·6	95·8
9	0·08	0·04	3·6	95·8
10	0·06	0·04	3·4	98·5
2	0·04	0·04	2·8[1])	97·9

Innerhalb der einzelnen Versuche aber zeigen die k-Werte, wie die Fig. 4 veranschaulicht, einen starken Gang.

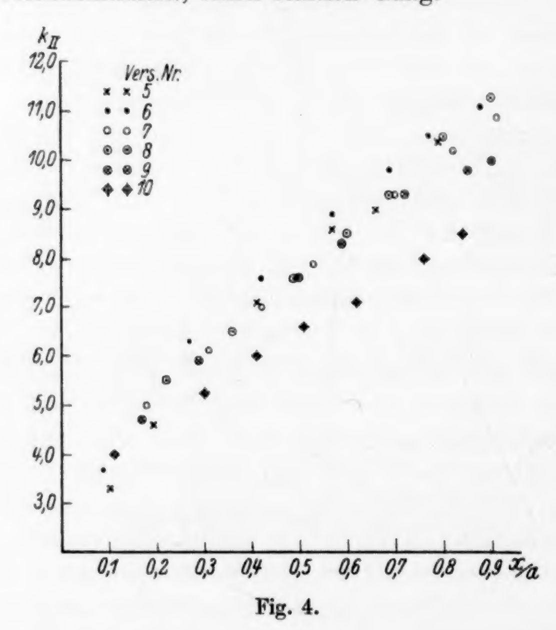


Fig. 4.

Dadurch, dass die pauschale Berechnungsformel die Nebenreaktionen nicht berücksichtigt, d. h. dadurch, dass die Säure wegen der Zersetzung des Esters ohne Säureverbrauch (IIIa, S. 327) in geringerem Masse als dieser verschwindet, kann der Gang nicht bedingt sein. Er muss also daher rühren, dass die Berechnungsformel dem wirk-

[1]) Arithmetisch gemittelt ($k_{II,M}$).

lichen Reaktionsverlauf nicht entspricht. Das wird noch offenkundiger bei den folgenden Versuchen (Tabelle 6), in denen bei konstanter Konzentration des Esters diejenige der Säure variiert wurde, aber stets unter der ersteren blieb. Hier zeigt sich eine starke Abhängigkeit auch der $k_{II,0}$- bzw. $k_{II,M}$-Werte von der Säurekonzentration, die in Fig. 5 graphisch dargestellt wird.

Tabelle 6. Lösungsmittel: Hexan. Temperatur 0°.

Vers. Nr.	Konz. d. Säure in Norm.	Konz. d. Esters in Mol.	„Mittelung“	k_{II}	Proz. d. Th. Stickstoffentwicklung
1	0·1	0·1	$k_{II,M}$	3·0	92·3
11	0·09	0·1	$k_{II,M}$	2·3	98·2
12	0·075	0·1	$k_{II,M}$	1·2	98·9
13	0·06	0·1	$k_{II,M}$	0·62	97·4
14	0·04	0·1	$k_{II,0}$	0·42	95·3
15	0·02	0·1	$k_{II,0}$	0·12	84·9
16	0·01	0·1	$k_{II,0}$	0·043	85·5

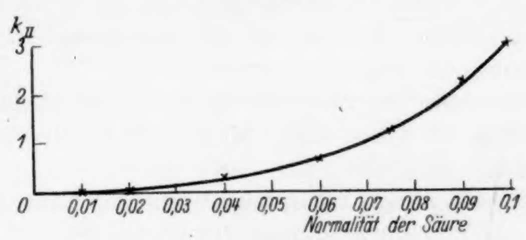


Fig. 5.

Schliesslich verdeutlicht die Tabelle 7, wie die k-Werte bei konstanter Säurekonzentration mit sinkender Esterkonzentration steigen.

Tabelle 7. Lösungsmittel: Hexan. Temperatur 0°.

Vers. Nr.	Konz. d. Säure in Norm.	Konz. d. Esters in Mol.	Art der „Mittelung“	k_{II}
1	0·1	0·1	$k_{II,M}$	3·0
8	0·1	0·04	$k_{II,0}$	3·6
14	0·04	0·1	$k_{II,0}$	0·42
2	0·04	0·04	$k_{II,M}$	2·8
15	0·02	0·1	$k_{II,0}$	0·12
3	0·02	0·02	$k_{II,M}$	2·1
11	0·01	0·1	$k_{II,0}$	0·043
4	0·01	0·01	$k_{II,M}$	2·1

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von dem Verhältnis der Konzentrationen von Säure und Ester ab, und zwar steigt sie mit dem Quotienten Konz. d. Säure / Konz. d. Esters beträchtlich, solange dieser $\leqq 1$ ist, und bleibt nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes praktisch konstant. Die auf S. 335 angegebenen Annahmen über den wirklichen Verlauf der Reaktion können also nicht sämtlich zutreffen.

Es ist deshalb zu prüfen, ob sich unter plausiblen Annahmen eine Berechnungsformel aufstellen lässt, die dem wirklichen Reaktionsverlauf besser gerecht wird. Die Lösung dieser Aufgabe verdanken wir einem Briefwechsel mit Herrn Privatdozent Dr. C. Wagner, Jena, dem wir auch an dieser Stelle für seine bereitwillige und wertvolle Hilfe unseren besten Dank sagen.

Da stickstoff- oder sauerstoffhaltige Verbindungen in Kohlenwasserstoffen nach den auf S. 343ff. mitgeteilten Versuchen sowie nach den Untersuchungen des einen von uns mit W. Wonneberger, A. Dörken und K. Fasold[1]) mit der Trichloressigsäure recht beständige Verbindungen[2]) bilden, machen wir zur Gewinnung eines geeigneten Reaktionsschemas die folgenden Annahmen:

Beim Überschuss von Säure (S) ist der Diazoessigester (D) praktisch vollständig in Form einer binären Molekülverbindung (DS) vorhanden.

Beim Überschuss von Diazoessigester ist die Säure ebenfalls im wesentlichen als Molekülverbindung DS vorhanden.

Es besteht ein Gleichgewicht

$$SD \rightleftarrows S + D,$$

$$\frac{[D]\cdot[S]}{[DS]} = K. \tag{4}$$

Geschwindigkeitsbestimmend für die Hauptreaktion (Bildung von Trichloracetyl-oxyessigsäureäthylester) ist eine Reaktion zwischen DS und S:

$$\frac{dx}{dt} = k'[DS][S]. \tag{5}$$

---

[1]) Siehe die II. und III. Mitteilung dieser Reihe. [2]) Bei der Menthoninversion mit Sulfosalicylsäure ergaben sich ganz entsprechende Beobachtungen (C. Tubandt, Lieb. Ann. **377**, 310. 1910). Auch hier sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Substratmenge, weil sich zwischen Menthon und Säure Verbindungen bilden, die durch die hemmende Wirkung des Menthons bei der Esterifizierung der Phenylessigsäure in alkoholischer Lösung und bei der Diazoessigesterspaltung (siehe S. 343 der vorliegenden Abh.) nachzuweisen waren.

Der gebildete Trichloracetyl-oxyessigester ist ohne nennenswerten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion II.

Diese Voraussetzung ist experimentell zu prüfen und, wie der Vergleich der $k_{II, M}$-Werte von Reaktionen mit (Vers. Nr. 32) und ohne Zusatz von Trichloracetyl-oxyessigester zeigt, erfüllt.

Nebenreaktionen sollen unberücksichtigt bleiben, da sie, wie auf S. 328 dargetan ist, nicht bedeutend sind.

Speziell für Säureüberschuss ($b' > a'$) ergibt sich:

$$[DS] \sim a' - x, \qquad [S] \sim b' - a',$$

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot (b' - a')(a' - x), \tag{6}$$

$$k' = \frac{1}{(b' - a') \cdot t} \ln \frac{a'}{a' - x}. \tag{7}$$

Zum gleichen Zeitgesetz würde eine Reaktion zwischen D und $S + S$ bzw. S_2[1]) führen; ferner ebenso eine monomolare Reaktion des Komplexes DS_2.

Tabelle 8.

Vers. Nr.	Konz. d. Esters in Mol.	Konz. d. Säure in Norm.								
5	0·1	0·2	x/a	0·19	0·29	0·36	0·47	0·61	0·72	0·84
			k'	8·4	10·4	10·6	12·7	14·5	15·3	15·7
5a	0·1	0·2	x/a	0·103	0·195	0·41	0·57	0·66	0·79	0·91
			k'	6·4	8·9	12·6	14·6	14·4	15·6	13·2
6	0·04	0·14	x/a	0·089	0·27	0·42	0·57	0·69	0·77	0·88
			k'	5·6	9·5	10·9	12·7	14·0	14·7	15·9
7	0·04	0·12	x/a	0·18	0·31	0·42	0·53	0·7	0·82	0·91
			k'	7·5	9·3	10·2	11·3	12·9	14·3	15·4
8	0·04	0·10	x/a	0·22	0·36	0·49	0·60	0·69	0·8	0·9
			k'	8·3	9·8	11·2	12·2	13·0	13·4	13·9
9	0·04	0·08	x/a	0·17	0·29	0·5	0·59	0·72	0·85	0·90
			k'	9·4	11·4	13·9	14·7	15·9	15·8	16·4
10	0·04	0·06	x/a	0·11	0·30	0·41	0·51	0·62	0·76	0·84
			k'	11·6	14·3	15·2	15·8	16·1	15·8	15·3

[1]) Eine Umsetzung mit Doppelmolekülen der Trichloressigsäure nehmen W. Nernst und C. Hohmann (Z. physikal. Ch. 11, 352. 1893 und zwar 375) für die Reaktion mit Amylen an.

Die mit Säureüberschuss angestellten Versuche ergeben bei der Berechnung nach (7) die in Tabelle 8 angegebenen k'-Werte.

Die Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten innerhalb desselben Versuchs ist einigermassen, die beim Vergleich der Versuche untereinander kann man als recht befriedigend bezeichnen.

Speziell für Diazoessigesterüberschuss ($a' > b'$) ergibt sich

$$[DS] \sim b' - x$$
$$[D] \sim a' - b'$$

und wegen (4) ferner

$$[S] = \frac{[DS] \cdot K}{[D]} = \frac{b' - x}{a' - b'} \cdot K$$

und mit (5) folgt:

$$\frac{dx}{dt} = (k' \cdot K) \cdot \frac{(b' - x)^2}{a' - b'}. \tag{8}$$

Gleichung (5) ist die einer bimolaren Reaktion mit äquivalenten Mengen und der Geschwindigkeitskonstante $\frac{k' K}{a' - b'}$, Integral also

$$\varkappa = k' K = \frac{a' - b'}{t} \left(\frac{1}{b - x} - \frac{1}{b} \right). \tag{9}$$

Die Tabelle 9 zeigt die nach dieser Formel bei den mit Diazoessigesterüberschuss angestellten Versuchen berechneten $\varkappa$-Werte.

Tabelle 9.

Vers. Nr.	Konz. d. Ester in Mol.	Konz. d. Säure in Norm.								
11	0·1	0·09	$\frac{x}{b'}$	0·11	0·25	0·38	0·50	0·64	0·76	0·89
			$\varkappa$	0·018	0·025	0·028	0·028	0·029	0·029	0·032
12	0·1	0·075	$\frac{x}{b'}$	0·12	0·23	0·34	0·44	0·56	0·68	0·80
			$\varkappa$	0·035	0·04	0·043	0·044	0·045	0·044	0·044
13	0·1	0·06	$\frac{x}{b'}$	0·19	0·30	0·40	0·50	0·64	0·78	0·93
			$\varkappa$	0·044	0·044	0·045	0·045	0·043	0·039	0·045
14	0·1	0·04	$\frac{x}{b'}$	0·2	0·32	0·42	0·53	0·64	0·76	0·89
			$\varkappa$	0·054	0·050	0·050	0·048	0·045	0·045	0·045
15	0·1	0·02	$\frac{x}{b'}$	0·11	0·19	0·37	0·49	0·63	0·71	0·76
			$\varkappa$	0·062	0·047	0·047	0·043	0·036	0·033	0·025
16	0·1	0·01	$\frac{x}{b'}$	0·16	0·29	0·35	0·45	0·53	0·60	0·72
			$\varkappa$	0·043	0·039	0·043	0·035	0·041	0·038	0·051

Hier ist die Konstanz sowohl innerhalb der Versuche wie beim Vergleich der Versuche untereinander sehr gut. Eine Ausnahme macht nur Versuch Nr. 11, bei dem der Esterüberschuss so gering ist (10%), dass eine Gültigkeit der Formel (9) von vornherein nicht erwartet werden durfte. Der Vergleich der Werte der Tabelle 9 mit denen der Tabelle 6 und 7 zeigt schlagend die Überlegenheit der Berechnung unter Annahme des trimolaren reagierenden Komplexes.

Der mittlere Wert für $\varkappa$ ist 0·043, der für K also $\frac{0·043}{12·9} = 0·00333$.

Die den bisherigen Ableitungen zugrunde liegende Annahme, dass Ester oder Säure praktisch vollständig mit dem Reaktionspartner Molekülverbindungen bilden, ist bei den Versuchen mit äquivalenten Mengen nicht berechtigt. Für diese Fälle ist der Dissoziationsgrad α einzuführen:

$$\alpha = \frac{[S]}{[S]+[DS]} = \frac{[S]}{a'-x} = \frac{[D]}{a'-x}.$$

An Stelle von (4) ist zu schreiben:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K}{a'-x}, \tag{10}$$

$$[S] = (a'-x)\cdot\alpha,$$

$$[DS] = (a'-x)(1-\alpha),$$

$$\frac{dx}{dt} = k'(a'-x)^2\cdot\alpha(1-\alpha). \tag{11}$$

Da α gemäss (10) noch Funktion von x ist, wird die Integration von (11) zu kompliziert. Wir ersetzen deshalb die Differentialgleichung (11) durch die Differenzengleichung (12)

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_2-x_1}{t_2-t_1} \cong k(a'-\bar{x})^2\cdot\bar{\alpha}(1-\bar{\alpha}) \tag{12}$$

$\bar{x}$ bedeutet ein mittleres x zwischen x_1 und x_2, d. h. praktisch $\frac{x_1+x_2}{2}$; $\bar{\alpha}$ ist der zu $\bar{x}$ gehörige Dissoziationsgrad.

Zur Prüfung von (12) sind in Tabelle 10 die Werte für $(\Delta x/\Delta t)_{\text{gef.}}$ — gef. — den Werten von $(\Delta x/\Delta t)_{\text{ber.}}$ — ber. — gegenübergestellt. Die Berechnung erfolgte gemäss (10) und (12). k' wurde mit 12·9 und K mit 0·00333 eingesetzt.

Tabelle 10.

Vers.-Nr.									
1	$a = 0·1 =$ 44·9 cm³	x/a	0·19	0·30	0·41	0·51	0·63	0·75	0·86
		$\bar{\alpha}$	0·19	0·2	0·21	0·23	0·26	0·30	0·38
		gef.	0·019	0·017	0·013	0·0091	0·0053	0·0025	0·00083
		ber.	0·012	0·010	0·0076	0·0055	0·0034	0·0018	0·00059
		gef./ber.	1·6	1·7	1·7	1·7	1·6	1·4	1·4
2	$a = 0·04 =$ 16·1 cm³	x/a	0·15	0·28	0·40	0·51	0·63	0·76	0·91
		$\bar{\alpha}$	0·27	0·29	0·31	0·34	0·38	0·44	0·6
		gef.	0·0037	0·0027	0·002	0·0013	0·0013	0·00037	0·00003
		ber.	0·003	0·0022	0·0014	0·0011	0·0007	0·00028	0·00004
		gef./ber.	1·2	1·2	1·4	1·2	1·9	1·3	0·82
3	$a = 0·02 =$ 38·4 cm³	x/a	0·093	0·20	0·31	0·43	0·56	0·68	0·85
		$\bar{\alpha}$	0·35	0·36	0·38	0·41	0·45	0·51	0·64
		gef.	0·00073	0·00066	0·00052	0·00036	0·00023	0·00013	0·00004
		ber.	0·00094	0·00078	0·00061	0·0004	0·00025	0·000093	0·00002
		gef./ber.	0·78	0·85	0·85	0·9	0·88	1·4	1·5
4	$a = 0·01 =$ 17·8 cm³	x/a	0·13	0·20	0·27	0·35	0·51	0·67	0·79
		$\bar{\alpha}$	0·46	0·47	0·48	0·50	0·55	0·62	0·71
		gef.	0·00017	0·00014	0·00014	0·00010	0·000073	0·000035	0·00001
		ber.	0·00024	0·00021	0·00018	0·00014	0·000077	0·000031	0·00001
		gef./ber.	0·71	0·67	0·78	0·71	0·95	1·1	1·5

Die Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werten ist durchaus befriedigend. Die Berechnung entspricht also auch bei Versuchen mit äquivalenten Mengen Ester und Säure den Erwartungen.

Die den Ableitungen des letzten Abschnitts zugrunde liegende Vorstellung des Reaktionsverlaufes über einen trimolekularen Komplex mit zwei Molekülen Säure dürfte also den Tatsachen entsprechen. Die Konstanz der k-Werte bei den mit äquivalenten Mengen angestellten Versuchen spricht auch nicht länger für eine wirkliche bimolare Reaktion, denn sie findet ihre Erklärung in folgendem:

Tabelle 11.

α	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
$1-\alpha$	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1
$\alpha(1-\alpha)$	0·09	0·16	0·21	0·24	0·25	0·24	0·21	0·16	0·09

Wie die Tabelle 11 zeigt, ist die Funktion $\alpha(1-\alpha)$ für Werte von 0·3 bis 0·7 praktisch konstant, d. h. die nach Gleichung (2) berechneten Werte unterscheiden sich von den nach Gleichung (10) be-

rechneten, wenn α in den genannten Grenzen bleibt, nur um einen Faktor 0·21 bis 0·25.

Es ist nun zu entscheiden, nach welcher der besprochenen Formeln

die Versuche mit Zusätzen,

über die nun zu berichten ist, berechnet werden sollen.

Bei einer Konzentration an Ester und Säure von 0·1 nähert sich, wie die Tabelle 11 zeigte, α bereits dem Gebiet, in dem $\alpha(1-\alpha)$ praktisch konstant wird und bei Zusätzen, die die Aktivität der Säure herabsetzen, kommt jene Grösse noch mehr an den Grenzwert heran. Da es aber ferner bei den Versuchen mit Zusätzen nicht so sehr auf die Feststellung eines absoluten Wertes der Geschwindigkeitskoeffizienten, wie auf deren Veränderung durch die Zusätze gegenüber einer zusatzfreien Reaktion unter denselben Bedingungen ankommt, und die Formel (1) gegenüber (11) den Vorteil der Elimination der Nebenreaktionen bietet, wurden die Versuche mit Zusätzen nach (1) berechnet.

Tabelle 12 zeigt die Wirkung äquimolekularer Zusätze auf die Geschwindigkeit der Reaktion von 0·1 mol. Diazoessigester mit 0·1 norm. Trichloressigsäure in Hexan bei 0°.

Tabelle 12. Ester 0·1 mol.; Säure 0·1 norm.; Zusatz 0·1 mol.; Lösungsmittel: Hexan; Temperatur 0°.

Vers. Nr.	Zusatz	$k_{II,M}$	$k_{II,0}$	Gebundene Säure
1	—	3·0	—	—
22	Benzol	3·1	—	—
21	Anisol	3·1	—	—
23	Diphenyläther	3·0	—	—
24	Benzophenon	—	1·05	0·03
25	Acetophenon	—	0·63	0·041
26	Aceton	—	0·49	0·045
28	Heptylalkohol	—	0·45	0·045
29	Octylalkohol	—	0·44	0·046
27	Äthylalkohol	—	0·43	0·046
30	Menthon	—	0·42	0·047
31	Äthyläther	—	0·26	0·055

Am stärksten inaktivierend wirkt Äthyläther. Fast ebenso stark hemmen die drei untersuchten Alkohole sowie Menthon und

Aceton, weniger Acetophenon und Benzophenon. Bei Anisol, Diphenyläther und Benzol ist keine Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen.

Tabelle 13. Ester 0·1 mol.; Säure 0·1 norm.; Zusatz 0·1 mol.; Lösungsmittel: Toluol; Temperatur 0°.

Vers. Nr.	Zusatz	$k_{II, M}$	$k_{II, 0}$
18	—	1·3	—
34	Triphenylamin	1·3	—
33	Tribromanilin	1·3	—
35	Diphenylamin	—	0·67
36	Menthon	—	0·25

Tabelle 13 zeigt den Einfluss des Zusatzes einiger Amine auf die Geschwindigkeit der Reaktion in Toluol. In hexaniger Lösung konnten diese Zusätze nicht untersucht werden, weil die Trichloracetate der betreffenden Amine ausfielen. Zum Vergleich mit den Messungen in Hexan dient die unter Zusatz von Menthon. Triphenylamin und Tribromanilin sind ohne Effekt, dagegen setzt Diphenylamin die Reaktionsgeschwindigkeit herab. Auch dieses wird aber in der Wirkung vom Menthon stark übertroffen. Amine mit messbaren Dissoziationskonstanten der wässerigen Lösung konnten leider nicht untersucht werden, da deren Trichloracetate auch in Toluol nicht genügend löslich waren.

Ein Vergleich des Einflusses der Zusätze auf die Diazoessigesterspaltung mit dem auf die Inversion des *l*-Menthons und auf die Gleichgewichte zwischen Trichloressigsäure und Dimethylaminoazobenzol, der in der folgenden Abhandlung geführt wird, zeigt, dass sich die Zusätze in bezug auf ihre Wirksamkeit in all diesen Fällen ähnlich verhalten. Danach ist nicht zu bezweifeln, dass der Einfluss der Zusätze an ihrer Einwirkung auf die Trichloressigsäure liegt. Es erscheint deshalb richtig, die Geschwindigkeitskoeffizienten von Reaktionen mit Zusätzen unter der Annahme, dass deren hemmende Wirkung auf der Bildung von unwirksamen Verbindungen zwischen den Zusätzen und einem Teil der Säure beruht, dahingehend auszuwerten, wieviel von der Trichloressigsäure durch den jeweiligen Zusatz gebunden wird, d. h. die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeiten in erster Näherung als ein Mass für die Affinitäten der Zusätze zu der Trichloressigsäure

anzusehen. Vernachlässigt wird dabei der, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt wird, nicht unwesentliche Einfluss von Komplexbildungen.

Da, wie die Tabelle 6 und die Fig. 5 zeigten, bei konstanter Diazoessigesteranfangskonzentration und variablen geringeren Säurekonzentrationen die k_{II}-Werte in komplizierter Weise von den letzteren abhängen, werden die Konzentrationen der nicht vom Zusatz gebundenen Säure graphisch ermittelt. Das geschieht, indem man in der Fig. 5 auf der Ordinate den gefundenen $k_{II, 0}$-Wert und auf der Abszisse die zugehörige Konzentration der Säure aufsucht. Die letztere ist der gesuchte Wert. Subtrahiert man ihn von 0·1, so ergeben sich die in Tabelle 7 unter „gebundene Säure“ aufgeführten Werte.

Am grössten ist die Einwirkung des Äthyläthers auf die Säure. Geringer ist diejenige der aliphatischen Ketone, Aceton und Menthon. Ersetzt man im Aceton den einen aliphatischen Rest durch Phenyl, so verringert sich die inaktivierende Wirkung merklich und sinkt durch Ersatz der anderen Methylgruppe durch Phenyl, also beim Benzophenon noch weiter. In der gleichen Richtung aber stärker wirkt der Ersatz eines aliphatischen Restes durch Phenyl beim Äther; Anisol hat keinen inaktivierenden Einfluss mehr und Diphenyläther ebensowenig. Die untersuchten Alkohole ähneln in der Stärke ihrer Wirkung den Ketonen und verhalten sich untereinander praktisch gleich. Von den drei in Toluol untersuchten Aminen hat nur das Diphenylamin inaktivierende Wirkung. Auf Ersatz des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms des Diphenylamins durch Phenyl geht — beim Triphenylamin — die inaktivierende Wirkung stark herunter. Tribromanilin ist, obwohl es am Stickstoff noch zwei Wasserstoffatome enthält, ebenfalls ohne merklichen Einfluss. Sicher ist die Herabsetzung der Fähigkeit des Amins zur Verbindung mit der Trichloressigsäure die Folge der starken negativen Substitution des Phenylrestes durch die Bromatome. Der Vergleich des Menthons mit dem Diphenylamin zeigt schliesslich, dass die Affinität den sauerstoffhaltigen Verbindung zur Säure die dieses Amines übertrifft.

Eine eingehendere Besprechung der beobachteten Effekte wird, um Wiederholungen zu vermeiden, in der folgenden Abhandlung vorgenommen werden.

Präparate.

Diazoessigester wurde nach der Vorschrift von HANTZSCH[1]) gereinigt.

Trichloressigsäure (Kahlbaum) wurde in einer Glasschliffapparatur im Vakuum destilliert. Die aufgefangene mittlere Fraktion wurde im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet und aufbewahrt.

Hexan (Kahlbaum, aus Petroleum) wurde mit rauchender Schwefelsäure, die von Tag zu Tag erneuert wurde, solange geschüttelt, bis sich die Säure nur noch wenig färbte[2]). Dann wurde die Lösung nacheinander mit Wasser, Natronlauge, alkalischer und schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung geschüttelt. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Wasser wurde das reine Hexan mit Chlorcalcium vorgetrocknet und schliesslich von eingepresstem Natriumdraht abdestilliert.

Benzol und Toluol (Kahlbaum, thiophenfrei) wurden einige Tage über eingepresstem Natriumdraht stehen gelassen und dann über frischem Natrium destilliert.

Die als Zusätze zur Verwendung gelangten Präparate wurden nach den bestehenden Vorschriften gereinigt und getrocknet.

Trichloracetyl-glykolsäureäthylester: 14·5 g Trichloressigsäure (90 % der theoretisch erforderlichen Menge) gelöst in 100 cm³ trockenem Petroläther wurden im Verlauf von $^1/_2$ Stunde zur eisgekühlten Lösung von 11·4 g Diazoessigester in 100 cm³ Petroläther gegeben. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde mit gesättigter Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser durchgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde im Vakuum, $Kp_{11\,mm}$ 120°, destilliert. Ausbeute 20·5 g, das sind 92 % d. Th. berechnet auf die Trichloressigsäure.

Analyse:

Substanz: 4·530 mg; CO_2 4·802 mg; H_2O 1·180 mg
$C_6H_7O_4Cl_3$. Berechnet: C 28·87 %, H 2·83 %
Gefunden: C 28·91 %, H 2·91 %.

Die folgende Tabelle 14 gibt

die Daten der einzelnen Versuche

an.

---

[1]) A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 629. 1925. [2]) Vgl. CASTILLE u. HENRI, Bl. Soc. Chim. Biolog. 6, 299. 1924. H. LEY u. H. HÜNECKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 523. 1926. F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 212. 1927.

Tabelle 14.

Lösungsmittel: Hexan. Temperatur: 0°.

1. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·1 norm.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
1·0	6·3	0·19	2·8
1·5	10·5	0·3	3·2
2·25	16·1	0·41	3·5
3·0	20·5	0·51	3·5
4·25	25·6	0·63	3·3
6·5	30·95	0·75	3·1
11	36·05	0·86	2·8
25	41·25		

Sreverbr.: 88·7% k_M 3·4
N_2 entw.: 92·3% $k_{II,M}$ 3·0
a 44·9

2. Ester (0·8 μ) 0·04 mol.; Säure 0·04 norm.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
1·0	1·2	0·15	3·1
2·5	3·45	0·28	3·2
4·5	5·6	0·40	3·2
6·5	7·25	0·51	3·1
10	9·15	0·63	3·4
16	11·3	0·76	2·9
30	13·35	0·91	1·7
210	15·9		

Sreverbr.: 85·7% k_M 3·2
N_2 entw.: 90·0% $k_{II,M}$ 2·8
a 16·13

3. Ester (2 μ) 0·02 mol.; Säure 0·02 norm.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
2	1·82	0·093	2·2
4·5	5·3	0·20	2·5
8	9·7	0·31	2·6
12	13·7	0·43	2·6
20	19·3	0·56	2·6
30	23·7	0·68	2·6
50	28·7	0·85	3·3
150	36·4		

Sreverbr.: 86·2% k_M 2·4
N_2 entw.: 85·7% $k_{II,M}$ 2·1
a 38·4

4. Ester (1 μ) 0·01 mol.; Säure 0·01 norm.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
6	1·6	0·13	2·3
11	3·1	0·20	2·2
15	4·1	0·27	2·3
20	5·3	0·35	2·3
30	7·1	0·51	2·8
60	11·0	0·67	2·6
90	12·9	0·79	2·6
180	15·4		

Sreverbr.: 87·2% k_M 2·4
N_2 entw.: 79·5% $k_{II,M}$ 2·1
a 17·8

5. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·2 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	k'
0·25	0·19	4·1	8·4
0·33	0·29	5·1	10·4
0·42	0·36	5·9	10·6
0·5	0·47	6·7	12·7
0·66	0·61	7·7	14·5
0·83	0·72	8·5	15·3
1·17	0·84	9·0	15·7

N_2 entw.: 93·9% $k_{II,0}$ 2·8

5a. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·2 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	k'
0·17	0·103	3·3	6·4
0·25	0·195	4·6	8·9
0·42	0·41	7·1	12·6
0·58	0·57	8·6	14·6
0·75	0·66	9·0	14·4
1·0	0·79	10·4	15·6
1·83	0·91	10·0	13·2

N_2 entw.: 95·0% $k_{II,0}$ 3·1

6. Ester (0·8 μ) 0·04 mol.; Säure 0·14 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	k'
0·167	0·089	3·7	5·6
0·33	0·27	6·3	9·5
0·5	0·42	7·6	10·9
0·67	0·57	8·9	12·7
0·83	0·69	9·8	14·0
1·0	0·77	10·5	14·7
1·33	0·88	11·1	15·9

N_2 entw.: 93·4% $k_{II,0}$ 4·1

7. Ester (0·8 μ) 0·04 mol.; Säure 0·12 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	k'
0·33	0·18	5·0	7·5
0·5	0·31	6·1	9·3
0·67	0·42	7·0	10·2
0·83	0·53	7·9	11·3
1·17	0·7	9·3	12·9
1·5	0·82	10·2	14·3
2·0	0·91	10·9	15·4

N_2 entw.: 95·9% $k_{II,0}$ 3·7

8. Ester (0·8 μ) 0·04 mol.; Säure 0·1 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	k'
0·5	0·22	5·5	8·3
0·75	0·36	6·5	9·8
1·0	0·49	7·6	11·2
1·25	0·60	8·5	12·2
1·5	0·69	9·4	13·0
2·0	0·8	10·5	13·4
2·75	0·9	11·3	13·9

N_2 entw.: 95·8% $k_{II,0}$ 3·6

Tabelle 14 (Fortsetzung).

9. Ester (0·8 μ) 0·04 mol.; Säure 0·08 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	k'
0·5	0·17	4·7	9·4
0·75	0·29	5·9	11·4
1·25	0·5	7·6	13·9
1·5	0·59	8·3	14·7
2·0	0·72	9·3	15·9
3·0	0·85	9·8	15·8
3·5	0·90	10·0	16·4

N_2 entw.: 95·8% $k_{II,0}$ 3·6

10. Ester (0·8 μ) 0·04 mol.; Säure 0·06 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	k'
0·5	0·11	4·0	11·6
1·25	0·30	5·2	14·3
1·75	0·41	6·0	15·2
2·25	0·51	6·6	15·8
3·0	0·62	7·1	16·1
4·5	0·76	8·0	15·8
6·0	0·84	8·5	15·3

N_2 entw.: 98·5% $k_{II,0}$ 3·4

11. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·09 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	$\varkappa$
0·75	0·11	1·7	0·018
1·5	0·25	2·1	0·025
2·5	0·38	2·3	0·028
4	0·50	2·3	0·028
6·75	0·64	2·3	0·029
12	0·76	2·1	0·029
28	0·89	1·8	0·032

N_2 entw.: 98·2% $k_{II,M}$ 2·3

12. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·075 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	$\varkappa$
1·25	0·12	1·0	0·035
2·5	0·23	1·2	0·04
4·0	0·34	1·2	0·043
6·0	0·44	1·2	0·044
9·5	0·56	1·1	0·045
16	0·68	1·1	0·044
30	0·80	0·89	0·044

N_2 entw.: 98·9% $k_{II,M}$ 1·2

13. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·06 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	$\varkappa$
3·5	0·19	0·63	0·044
6·5	0·30	0·62	0·044
10	0·40	0·60	0·045
15	0·50	0·57	0·045
28	0·64	0·50	0·043
60	0·78	0·38	0·039
195	0·93	0·26	0·045

N_2 entw.: 97·4 $k_{II,M}$ 0·62

14. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·04 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	$\varkappa$
7	0·2	0·34	0·054
14	0·32	0·30	0·050
22	0·42	0·29	0·050
35	0·53	0·25	0·048
60	0·64	0·21	0·045
105	0·76	0·18	0·045
270	0·89	0·12	0·045

N_2 entw.: 95·3% $k_{II,0}$ 0·42

15. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·02 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	$\varkappa$
8	0·11	0·12	0·062
20	0·19	0·091	0·047
50	0·37	0·076	0·047
90	0·49	0·062	0·043
192	0·63	0·043	0·036
300	0·71	0·033	0·033
590	0·76	0·019	0·025

N_2 entw.: 84·9% $k_{II,0}$ 0·12

16. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·01 norm.

t	$\frac{x}{a}$	k	$\varkappa$
40	0·16	0·037	0·043
96	0·29	0·030	0·039
113	0·35	0·031	0·043
210	0·45	0·024	0·035
246	0·53	0·025	0·041
360	0·60	0·021	0·038
455	0·72	0·022	0·051

N_2 entw.: 85·5% $k_{II,0}$ 0·043

Temperatur 10°.

17. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·1 norm.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·33	4·1		
		0·12	3·5
0·58	7·5		
		0·20	4·5
0·92	12·3		
		0·32	5·5
1·42	18·8		
		0·44	5·6
2·0	24·2		
		0·56	6·0
3·0	30·6		
		0·68	5·8
4·5	35·9		
		0·79	4·9
8	41·1		

Sreverbr.: 87·9% k_M 5·7
N_2 entw.: 94·4% $k_{II,M}$ 5·0
a 48·8

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Lösungsmittel: Toluol.

Temperatur 0°.

18. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·1 norm.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·75	2·2	0·08	1·1
1·25	4·3	0·15	1·4
2·25	8·75	0·26	1·6
3·5	13·6	0·38	1·5
5·5	18·9	0·50	1·3
9·0	24·2	0·62	1·1
15	28·9	0·73	0·85
30	33·9		

Sreverbr.: 88·8% k_M 1·5
N_2 entw.: 92·6% $k_{II,M}$ 1·3
a 42·99

Temperatur 10°.

19. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·1 norm.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·5	2·6	0·08	2·0
0·75	4·6	0·17	2·5
1·5	10·7	0·30	2·7
2·5	16·9	0·43	2·3
4·0	24·4	0·55	2·0
6·5	27·6	0·67	1·6
13	33·6	0·81	0·93
50	40·7		

Sreverbr.: 89·3% k_M 2·4
N_2 entw.: 96·0% $k_{II,M}$ 2·1
a 45·7

Lösungsmittel: Benzol.

Temperatur 10°.

20. Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·1 norm.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·5	3·4	0·13	3·0
1·0	8·8	0·24	3·7
1·5	13·9	0·34	3·7
2·0	17·9	0·44	3·7
3·0	23·6	0·56	3·3
4·5	28·7	0·67	2·8
7·5	33·9	0·77	2·4
13	38·2		

Sreverbr.: 89·7% k_M 3·6
N_2 entw.: 93·5% $k_{II,M}$ 3·2
a 46·9

Lösungsmittel: Hexan. Temperatur 0°.

Ester (2 μ) 0·1 mol.; Säure 0·1 norm.
Zusatz (neben der Versuchsnummer angegeben) 0·1 mol.

21. Anisol.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·5	3·6	0·13	2·6
1·0	8·0	0·23	3·1
1·5	12·1	0·33	3·2
2·2	16·6	0·43	3·0
3·2	21·2	0·55	2·9
5·0	26·6	0·67	2·8
8·0	31·5	0·80	2·6
20	38·5		

Sreverbr.: 88·1% k_M 3·7
N_2 entw.: 90·7% $k_{II,M}$ 3·1
a 43·7 $k_{II,35}$ 2·7

22. Benzol.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·5	3·5	0·14	3·0
1	8·5	0·24	3·5
1·5	13·1	0·36	3·7
2·25	18·5	0·47	3·7
3·25	23·5	0·60	3·3
5·5	29·7	0·73	3·1
9·5	34·9	0·85	2·5
25	40·7		

Sreverbr.: 86·9% k_M 3·6
N_2 entw.: 93·1% $k_{II,M}$ 3·1
a 44·3 $k_{II,35}$ 3·3

23. Diphenyläther.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·75	5·5	0·18	3·2
1·25	10·3	0·30	3·6
2·0	16·3	0·44	3·6
3·0	21·8	0·55	3·5
4·25	26·4	0·67	3·2
7·0	31·9	0·78	2·9
12	36·5	0·89	2·6
30	41·4		

Sreverbr.: 84·8% k_M 3·5
N_2 entw.: 90·9% $k_{II,M}$ 3·0
a 43·8 $k_{II,35}$ 3·1

24. Benzophenon.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
1	2·85	0·09	0·94
1·5	4·6	0·16	1·0
3	9·55	0·27	1·0
4·75	14·0	0·38	0·94
8	19·5	0·51	0·81
14	25·3	0·62	0·72
22	29·6	0·73	0·62
40	34·4		

Sreverbr.: 87·0% k_0 1·3
N_2 entw.: 92·3% $k_{II,0}$ 1·05
a 44·04 $k_{II,35}$ 0·79

25. Acetophenon.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
1	2·05	0·06	0·68
1·5	3·35	0·15	0·66
4·5	9·6	0·23	0·64
5·0	10·5	0·28	0·62
7·5	14·1	0·39	0·57
13	19·5	0·51	0·50
22	24·7	0·63	0·41
40	29·9		

Sreverbr.: 86·6% k_0 0.73
N_2 entw.: 90·4% $k_{II,0}$ 0·63
a 43·1 $k_{II,35}$ 0·49

26. Aceton.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·5	1·45	0·05	0·47
1·5	3·3	0·12	0·50
3·5	6·8	0·21	0·49
7·0	11·7	0·33	0·44
13	17·3	0·45	0·39
21	22·0	0·56	0·35
35	27·0	0·67	0·31
60	31·8		

Sreverbr.: 84·7% k_0 0·58
N_2 entw.: 90·9% $k_{II,0}$ 0·49
a 44·08 $k_{II,35}$ 0·35

Tabelle 14 (Fortsetzung).

27. Äthylalkohol

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·75	1·6		
		0·09	0·48
3·5	6·2		
		0·21	0·43
8·0	11·5		
		0·34	0·33
15	16·2		
		0·46	0·24
30	21·5		
		0·58	0·17
60	26·5		
		0·7	0·12
130	31·3		
		0·83	0·07
480	37·0		

Säureverbr.: 76·1% k_0 0·55
N_2 entw.: 83·7% $k_{II,0}$ 0·43
a 41·4 $k_{II,35}$ 0·19

28. n-Heptylalkohol.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·75	1·8		
		0·08	0·56
2·0	4·2		
		0·17	0·50
5·5	9·2		
		0·30	0·40
12	14·75		
		0·43	0·31
22	19·5		
		0·56	0·22
45	24·7		
		0·68	0·16
90	29·2		
		0·81	0·11
270	34·9		

Säureverbr.: 73·3% k_0 0·61
N_2 entw.: 82·0% $k_{II,0}$ 0·45
a 39·7 $k_{II,35}$ 0·20

29. n-Octylalkohol.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
1·0	1·65		
		0·10	0·47
4·0	6·2		
		0·20	0·44
7·0	9·6		
		0·27	0·39
9·0	11·35		
		0·34	0·35
15	15·3		
		0·45	0·28
27	19·95		
		0·58	0·20
55	25·0		
		0·71	0·13
140	30·45		

Säureverbr.: 78·5% k_0 0·56
N_2 entw.: 80·7% $k_{II,0}$ 0·44
a 39·02 $k_{II,35}$ 0·22

30. Menthon.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
3·0	4·7		
		0·20	0·48
7·0	9·6		
		0·32	0·44
12	13·85		
		0·44	0·39
21	18·7		
		0·57	0·33
35	23·05		
		0·70	0·27
70	28·2		
		0·79	0·25
90	29·9		
		0·88	0·18
300	35·0		

Säureverbr.: 70·5% k_0 0·59
N_2 entw.: 76·3% $k_{II,0}$ 0·42
a 36·72 $k_{II,35}$ 0·25

31. Äthyläther.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
2·5	2·8		
		0·09	0·30
4·5	4·95		
		0·17	0·28
10	9·55		
		0·29	0·24
20	15·0		
		0·41	0·20
35	19·9		
		0·52	0·16
60	24·6		
		0·64	0·13
120	30·1		
		0·75	0·10
210	33·7		

Säureverbr.: 82·8% k_0 0·32
N_2 entw.: 88·7% $k_{II,0}$ 0·26
a 42·63 $k_{II,35}$ 0·16

32. Trichloracetyloxyessigsäureäthylester.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
0·25	1·4		
		0·12	3·2
0·75	6·3		
		0·25	4·6
1·25	11·5		
		0·39	4·9
2·0	17·2		
		0·54	4·7
3·0	22·1		
		0·66	4·8
4·5	26·7		
		0·79	4·5
8·0	31·8		
		0·91	3·0
20	35·4		

Säureverbr.: 75·3% k_M 4·7
N_2 entw.: 77·9% $k_{II,M}$ 3·5
a 37·7 $k_{II,35}$ 3·6

Tabelle 14 (Fortsetzung).
Lösungsmittel: Toluol.

33. Tribromanilin.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
1·0	3·85	0·15	1·5
2·0	8·5	0·27	1·5
3·5	13·75	0·39	1·3
6·0	19·2	0·53	1·3
10	24·7	0·64	0·84
17	28·6	0·74	0·73
35	33·5	0·86	0·46
120	38·6		

Säureverbr.: 86·2% k_M 1·4
N_2 entw.: 92·2% $k_{II,0}$ 1·3
a 41·8 $k_{II,35}$ 1·1

34. Triphenylamin.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
1·25	4·75	0·15	1·5
2·0	8·15	0·26	1·5
3·5	13·6	0·38	1·3
5·5	18·4	0·51	1·2
10	24·4	0·63	1·0
16	28·4	0·74	0·84
35	33·9	0·87	0·58
105	38·6		

Säureverbr.: 89·3% k_M 1·4
N_2 entw.: 91·5% $k_{II,M}$ 1·3
a 41·9 $k_{II,35}$ 1·25

35. Diphenylamin.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
1·25	2·5	0·08	0·65
2·0	4·25	0·16	0·68
4·5	9·35	0·28	0·66
7·5	13·9	0·40	0·62
13	19·5	0·52	0·58
20	23·95	0·65	0·49
44	30·95	0·81	0·34
120	36·7		

Säureverbr.: 87·5% k_0 0·76
N_2 entw.: 92·6% $k_{II,0}$ 0·67
a 42·0 $k_{II,35}$ 0·55

36. Menthon.

t	x	$\frac{\bar{x}}{a}$	k
2·0	1·75	0·07	0·27
4·0	3·5	0·16	0·25
11	8·2	0·28	0·23
21	12·9	0·41	0·21
40	18·2	0·55	0·18
70	22·9	0·68	0·17
135	28·0	0·81	0·15
300	32·7		

Säureverbr.: 87·4% k_0 0·28
N_2 entw.: 81·0% $k_{II,0}$ 0·25
a 37·49 $k_{II,35}$ 0·18

μ gibt die Einwaagen an Ester in Millimolen an, t die Zeiten in Minuten vom Moment der Mischung beginnend, x die abgelesenen Bürettenstände, reduziert auf Null für den Beginn der Reaktionen, a die bis zum Aufhören der Reaktionen entwickelten Kubikzentimeter Stickstoff unter denselben Bedingungen wie x. $\bar{x}$ bedeutet die arithmetischen Mittelwerte zwischen den angegebenen x-Werten. Unter k stehen die nach (1), unter k_{II} die nach (3), unter k' die nach (7), unter $\varkappa$ die nach (9) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten. k_M bedeutet die arithmetischen Mittel von k, $k_{II,M}$ die aus k_M nach (2) berechneten Werte bzw. die arithmetischen Mittel der nach (3) berechneten k_{II}-Werte, $k_{II,0}$ die aus den nach (1) oder (3) berechneten k_{II} auf die Zeit Null extrapolierten Werte.

Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen.

I. Die Dissoziationskonstante der Essigsäure und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in den Lösungen einiger Alkali- und Erdalkalichloride.

Von

Erik Larsson und Birger Adell.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 31.)

In der folgenden Arbeit werden zuerst die Potentialänderungen bestimmt, die eine Chinhydronelektrode in einer verdünnten Salzsäurelösung zeigt, wenn wechselnde Mengen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Strontiumchlorid oder Bariumchlorid zugesetzt werden. Dieselben Bestimmungen werden an Lösungen ausgeführt, wo die Salzsäure gegen Essigsäure-Natriumacetat vertauscht worden ist. Aus den erhaltenen Messungen werden die Aktivitätsfunktionen $-\log f_H$, $-\log \frac{f_B}{f_{HB}}$ und $-\log \frac{f_H f_B}{f_{HB}}$ bestimmt, wo f_H, f_B und f_{HB} die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen H^+ und Acetationen B^- bzw. der Essigsäuremoleküle HB sind. In diesem Zusammenhang werden eine unvollständige und eine vollständige Dissoziationskonstante der Säure berechnet. Die klassische Konzentrationsdissoziationskonstante wird auch ermittelt. Es wird gezeigt, dass die Grösse dieser letzten Konstante bei Zusatz von den erwähnten Chloriden wächst, bis die Lösung etwa 0·5 mol. bezüglich Chlorid wird. Bei Zusatz von mehr Chlorid nimmt die Konzentrationsdissoziationskonstante wieder ab. Durch Kombination der erwähnten Aktivitätsfunktionen mit aus Verteilungsmessungen bestimmten Werten für f_{HB} werden $-\log f_B$ und $-\log f_H f_B$ berechnet. Für die erhaltenen Aktivitätsfunktionen und Dissoziationskonstanten werden Formeln aufgestellt, die die Variation dieser Grössen mit der Salzkonzentration wiedergeben.

1. Für das Gleichgewicht $HB \rightleftarrows H^+ + B^-$ zwischen den Ionen H^+ und B^- und den undissoziierten Molekülen HB einer einbasischen Säure HB in Lösung gilt wie bekannt der thermodynamisch exakte Ausdruck:

$$\frac{a_H \cdot a_B}{a_{HB}} = K_a. \tag{1}$$

Hier sind a_H, a_B und a_{HB} die Aktivitäten der betreffenden Ionen und Moleküle. K_a ist eine für die Säure charakteristische Konstante, die thermodynamische oder vollständige elektrolytische Dissoziationskonstante. Ausser der durch (1) definierten Konstante verwendet man oft die Konzentrationsdissoziationskonstante K_c:

$$\frac{c_H \cdot c_B}{c_{HB}} = K_c. \tag{2}$$

Die verschiedenen c bedeuten Konzentrationen. Zum Unterschied von K_a ist K_c eine Funktion von der Art und der Konzentration der in der Lösung vorkommenden Ionen und Moleküle; diese mögen von der Säure selbst oder von anderen Stoffen herrühren. Es ist zweckmässig die Aktivität eines Stoffes in einer solchen Einheit zu messen, dass Aktivität und Konzentration bei abnehmender Konzentration der gelösten Stoffe einander immer näher kommen, um schliesslich in unendlich verdünnter Lösung gleich zu werden. Als Konzentrationseinheit wollen wir Mol pro Liter Lösung verwenden. In vielen Fällen ändert sich die Konzentrationsdissoziationskonstante K_c mit der Konzentration der anwesenden Stoffe so wenig, dass man schon bei endlicher Konzentration derselben K_a und K_c gleich setzen kann. Dies gilt besonders, wenn die Stoffe neutrale Moleküle sind. Die Ionen haben im Vergleich mit den Molekülen auf die Grösse von K_c eine grosse Wirkung, die schon bei so kleinen Normalitäten wie 0·01 völlig bemerkbar ist. Da wir im allgemeinen mit Lösungen von endlicher Konzentration arbeiten, ist es einleuchtend, dass die Kenntnis von K_c einer Säure unter verschiedenen Bedingungen wichtiger ist als die Kenntnis von K_a.

2. Das Verhältnis zwischen der Aktivität und Konzentration eines Stoffes in Lösung nennt man den Aktivitätskoeffizienten des Stoffes. Die Grösse desselben hängt von der Art und Konzentration der anwesenden Stoffe ab. Für unsere Säure haben wir drei Aktivitätskoeffizienten:

$$f_H = \frac{a_H}{c_H}, \quad f_B = \frac{a_B}{c_B}, \quad f_{HB} = \frac{a_{HB}}{c_{HB}}. \tag{3}$$

Durch Kombination von (1), (2) und (3) erhalten wir:

$$K_a = K_c \cdot \frac{f_H f_B}{f_{HB}} = K_c \cdot \varphi, \tag{4}$$

wenn wir

$$\frac{f_H f_B}{f_{HB}} = \varphi \tag{5}$$

setzen.

Im folgenden werden wir auch mit einer unvollständigen Dissoziationskonstante der Säure rechnen, die durch

$$K_{ac} = \frac{a_H \cdot c_B}{c_{HB}} \tag{6}$$

bestimmt ist. Ihre Beziehung zu K_a ist die folgende:

$$K_a = K_{ac} \cdot \frac{f_B}{f_{HB}} = K_{ac} \cdot \psi, \tag{7}$$

wo

$$\frac{f_B}{f_{HB}} = \psi \text{ ist.} \tag{8}$$

Um den Dissoziationsgrad der Säure in irgendeiner Lösung berechnen zu können, genügt es K_c in der betreffenden Lösung zu kennen. Will man ausserdem das Potential einer Elektrode berechnen, die reversibel bezüglich Wasserstoffionen oder B-Ionen ist, muss man die Aktivitätskoeffizienten dieser Ionen kennen. Gilt die Berechnung der Verteilung der Säure zwischen zwei Phasen, kommt die Kenntnis von f_{HB} hinzu. Alle diese Grössen müssen wir kennen, um den Dissoziationszustand der Säure in der Lösung vollständig zu beschreiben.

3. Unsere Aufgabe im folgenden wird sein, die Dissoziationskonstanten K_a, K_{ac} und K_c der Essigsäure in Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid zu bestimmen. Daraus werden die Aktivitätsfunktionen φ und ψ hergeleitet. Durch Kombination der erhaltenen ψ-Werte mit Bestimmungen von f_{HB} aus Verteilungsmessungen an der Säure zwischen Salzlösung und einem damit nicht mischbaren Lösungsmittel werden schliesslich f_B und $f_H f_B$ ermittelt. Die Untersuchung wird, wenn die Löslichkeitsverhältnisse der Chloride es nicht unmöglich machen, in bis 3 norm. Lösungen ausgeführt. Überall werden die Konzentrationen der Essigsäure selbst und ihrer Ionen so klein gehalten, dass keine Wirkung davon auf die gesuchten Grössen kommt. Zum Teil aus rechnerischen Gründen haben wir in dem folgenden nicht mit den erwähnten Grössen K_a, K_{ac}, K_c, f_H usw. gerechnet, sondern mit ihren negativen Logarithmen im Briggschen System.

4. Aus rein thermodynamischen Gründen ist unsere Aufgabe etwas zu weit, indem es thermodynamisch unmöglich ist, individuelle Ionenaktivitätskoeffizienten wie f_H und f_B zu bestimmen. Solche Grössen haben sogar keine physikalische Bedeutung. Dies gilt dagegen nicht z. B. von den Grössen $f_H f_B$ und $\frac{f_H f_B}{f_{HB}}$ sowie von dem Verhältnis zwischen den Aktivitätskoeffizienten zweier negativer Ionen gleicher Ladung. Solche Funktionen sind thermodynamisch bestimmbar und haben physikalische Realität. Wir werden hier nicht näher auf diese Verhältnisse eingehen, sondern weisen nur auf die vorhandene Literatur hin[1]). Es hindert aber nicht, dass wir ein System individueller Ionenaktivitätskoeffizienten erhalten können, wenn eine thermodynamisch nicht begründete Annahme eingeführt wird. Solche Akti-

[1]) P. B. Taylor, J. physical Chem. **31**, 1478. 1927. N. Bjerrum und A. Unmack, Danske Selsk. Skr. **9**, 1. 1929. E. A. Guggenheim, J. physical Chem. **33**, 842. 1929. **34**, 1540, 1758. 1930.

vitätskoeffizienten dürfen aber nur als Rechnungsgrössen betrachtet werden. Als solche haben sie ihren grossen Wert. Um individuelle Ionenaktivitätskoeffizienten zu bestimmen, hat man Ketten zu messen, in welchen Flüssigkeitspotentiale eingehen. N. Bjerrum und A. Unmack schalten nun zwischen die Elektrodenlösungen eine 3·5 norm. Kaliumchloridlösung ein und nehmen an, dass die Flüssigkeitspotentiale der so erhaltenen Kette nach Henderson berechnet werden kann. Wir werden im folgenden denselben Weg betreten. Dadurch werden unsere Messungen an denjenigen von Bjerrum und Unmack angeschlossen.

Die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen.

5. Den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions in verschieden konzentrierten Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid haben N. Bjerrum und A. Unmack in der zitierten Arbeit bestimmt. Dabei haben sie die Potentiale der Wasserstoffelektrode in den betreffenden Salzlösungen, mit etwas Salzsäure versetzt, ermittelt und durch ein Extrapolationsverfahren hieraus f_H bestimmt. Die gefundenen Aktivitätskoeffizienten bei 18° C werden als Funktionen der Ionennormalität C_{Ion} in den folgenden Formeln zusammengefasst:

$$-\log f_H = 0{\cdot}499\sqrt{C_{\mathrm{Ion}}} - 1{\cdot}32\,C_{\mathrm{Ion}}, \quad (C_{\mathrm{Ion}} < 0{\cdot}03) \tag{9a}$$

$$-\log f_H = 0{\cdot}166\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}185\,C_{\mathrm{Ion}} - 0{\cdot}003, \text{ in } NaCl, \quad (0{\cdot}001 < C_{\mathrm{Ion}} < 1{\cdot}5) \tag{9b}$$

$$-\log f_H = 0{\cdot}196\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}166\,C_{\mathrm{Ion}} - 0{\cdot}003, \text{ in } KCl, \quad (0{\cdot}001 < C_{\mathrm{Ion}} < 1{\cdot}5) \tag{9c}$$

Da wir die Aktivitätskoeffizienten in bis 3 norm. Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid und ausserdem in Strontiumchlorid- und Bariumchloridlösungen kennen wollten, haben wir die Untersuchung in dieser Hinsicht ergänzt. In diesem Zusammenhang wurden auch einige der verdünnteren Lösungen neu gemessen. Bei unseren Messungen haben wir aber nicht die gewöhnliche Wasserstoffelektrode, sondern die Chinhydronelektrode verwendet. Die Ursache hierfür ist, dass wir in der Folge Untersuchungen an Säuren ausführen wollten, die mit der Wasserstoffelektrode unmessbar oder jedenfalls schwer messbar waren. Die Anwendung der Chinhydronelektrode ist mit dem Nachteil verbunden, dass die Elektrode bei den höheren Salzkonzentrationen einen bedeutenden Salzfehler hat. Es ist jedoch leicht hierfür zu korrigieren.

6. Um die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen in den Chloridlösungen zu bestimmen, haben wir Ketten von dem Typus

^{+}Pt	Chinhydron 0·01 norm. HCl x norm. Chlorid	3·5 norm. KCl Hg_2Cl_2	Hg^{-}

bei 18° C gemessen[1]). Aus den Spannungen wurden zuerst die für Flüssigkeitspotentiale und Salzfehler korrigierten Spannungen E_{korr} errechnet. Mittels der Formel

$$-\log a_H = \frac{E_0 - E_{korr}}{0{\cdot}0577} \tag{10}$$

(die Spannungen sind in Volt auszudrücken) können wir $-\log a_H$ berechnen, wenn E_0 bekannt ist. Die Grösse E_0 wurde so bestimmt, dass eine Lösung von 0·01 norm. HCl + 0·09 norm. KCl gemessen wurde. Es wurde gegen die verwendete Chlorkalium-Kalomelelektrode die Spannung 0·3312 Volt gefunden. Das Flüssigkeitspotential an der Grenzfläche zwischen den Elektrodenlösungen berechnet sich zu 0·0011 Volt. Der Salzfehler beträgt 0·0002 Volt. Beide Grössen sollen zu der gemessenen Spannung addiert werden, um E_{korr} zu geben. Der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions in der Lösung wurde nach (9c) zu $-\log f_H = 0{\cdot}071$ berechnet. Die Salzsäure wird als vollständig ionisiert betrachtet. $-\log a_H$ ist somit 2·071. Hieraus finden wir $E_0 = 0{\cdot}4520$ Volt.

7. Das Resultat unserer Messungen an den Chloridlösungen geht aus den Tabellen 1 bis 4 hervor. Überall ist die Salzsäurekonzentration in den Salzlösungen 0·01 Mol pro Liter. Die erste Spalte jeder Tabelle gibt die Salzkonzentration x in Grammäquivalenten pro Liter an. Danach folgt eine Spalte mit der Ionenstärke[2]). Die dritte Spalte

Tabelle 1. **Der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions in Natriumchloridlösungen.**

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log f_H$		
						gef.	ber. nach (11a)	ber. nach (9b)
0·1	0·11	332·0	0·3	0·6	332·9	0·064	0·066	0·056
0·2	0·21	332·1	0·5	0·0	332·6	0·069	0·069	0·057
0·5	0·51	333·7	1·3	−1·1	333·9	0·047	0·047	0·035
1·0	1·01	337·3	2·7	−2·5	337·5	−0·016	−0·019	−0·023
2·0	2·01	345·9	5·8	−4·0	347·7	−0·192	−0·190	—
3·0	3·01	355·2	8·9	−5·0	359·1	−0·390	−0·392	—

[1]) Der doppelte Strich hier und im folgenden bedeutet, dass eine 3·5 norm. Kaliumchloridlösung zwischen die Elektrodenlösungen eingeschaltet ist. [2]) Die Ionenstärke μ wird so berechnet, dass man jede Ionenkonzentration in Mol/Liter

Tabelle 2. Der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions in Kaliumchloridlösungen.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log f_H$		
						gef.	ber. nach (11b)	ber. nach (9c)
0·09	0·10	331·2	0·2	1·1	332·5	0·071	0·071	0·071
0·5	0·51	330·5	1·3	0·7	332·5	0·071	0·071	0·069
1·0	1·01	331·9	2·6	0·4	334·9	0·029	0·030	0·026
2·0	2·01	336·2	5·0	0·2	341·4	− 0·083	− 0·083	—
3·0	3·01	341·9	7·1	0·1	349·1	− 0·217	− 0·216	—

Tabelle 3. Der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions in Strontiumchloridlösungen.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log f_H$	
						gef.	ber. nach (11c)
0·1	0·160	331·6	0·2	0·2	332·0	0·080	0·087
0·2	0·310	331·5	0·4	− 0·7	331·2	0·094	0·093
0·5	0·760	333·6	0·9	− 2·5	332·0	0·080	0·078
0·7	1·06	335·4	1·3	− 3·4	333·3	0·057	0·057
1·0	1·51	338·1	1·8	− 4·6	335·3	0·023	0·020
1·5	2·26	343·3	2·7	− 6·2	339·8	− 0·055	− 0·052
2·0	3·01	348·4	3·6	− 7·7	344·3	− 0·133	− 0·130

Tabelle 4. Der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions in Bariumchloridlösungen.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log f_H$	
						get.	ber. nach (11d)
0·1	0·160	331·8	0·1	0·2	332·1	0·078	0·087
0·3	0·460	332·1	0·4	− 1·2	331·3	0·092	0·087
0·5	0·760	333·5	1·0	− 2·3	332·2	0·076	0·071
0·7	1·06	335·3	1·7	− 3·1	333·9	0·047	0·048
0·9	1·36	336·8	2·3	− 3·8	335·3	0·023	0·029
1·0	1·51	337·6	2·7	− 4·0	336·3	0·005	0·007

enthält die gemessenen unkorrigierten Spannungen. Die beiden folgenden Spalten enthalten die Korrektionen für Salzfehler (E_S) und Flüssigkeitspotential (E_D), die zu E addiert werden sollen, um E_{korr} zu geben. In diesen Tabellen sind alle Spannungen in Millivolt an-

mit dem Quadrat der Anzahl Ladungen des Ions multipliziert, die erhaltenen Produkte addiert und die Summe durch 2 dividiert. In Lösung mit lauter einwertigen Ionen werden Ionenstärke und Ionennormalität gleich.

gegeben. Unter der Annahme, dass Salzsäure in den Lösungen vollständig ionisiert sei, haben wir die Werte $-\log f_H$ der siebenten Spalte errechnet. Um das Arbeiten mit diesen Zahlen im folgenden bequem zu machen, haben wir sie in Interpolationsformeln zusammengefasst:

$$-\log f_H = 0{\cdot}1904\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} - 0{\cdot}1969\,C_{\text{Ion}} - 0{\cdot}0078\,C_{\text{Ion}}^2 - 0{\cdot}003 \quad (\text{in } NaCl) \qquad (11\text{a})$$

$$-\log f_H = 0{\cdot}1926\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} - 0{\cdot}1560\,C_{\text{Ion}} - 0{\cdot}0024\,C_{\text{Ion}}^2 - 0{\cdot}003 \quad (\text{in } KCl) \qquad (11\text{b})$$

$$-\log f_H = 0{\cdot}231\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} - 0{\cdot}210\,C_{\text{Ion}} \quad (\text{in } SrCl_2) \qquad (11\text{c})$$

$$-\log f_H = 0{\cdot}230\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} - 0{\cdot}221\,C_{\text{Ion}} \quad (\text{in } BaCl_2) \qquad (11\text{d})$$

Bei Aufstellung der Formeln für $-\log f_H$ in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen wurden wir von den Formeln (9) soweit beeinflusst, dass wir das konstante Glied sofort gleich 0·003 setzten. Wir konnten aber nicht mit einem $\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}$- und einem C_{Ion}-Glied allein auskommen. Bei der Berechnung von (11c) und (11d) liessen wir das konstante Glied aus.

Mit den Gleichungen (11) sind die berechneten $-\log f_H$-Werte der Tabellen 1 bis 4 erhalten. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist vorzüglich. In der letzten Spalte der Tabellen 1 und 2 haben wir die nach den Formeln (9) berechneten Werte tabuliert. Eine bessere Übereinstimmung unserer Werte mit diesen kann man sich kaum wünschen. Der grösste Unterschied ist 0·01 in $-\log f_H$, was 0·6 Millivolt in E entspricht.

8. Die hier untersuchten Lösungen wurden so dargestellt, dass 10 cm³ 0·1 norm. Salzsäure in einen Messkolben von 100 cm³ übergeführt wurde. Danach wurde Wasser und die erforderliche, durch Abwägung bestimmte Salzmenge zugesetzt. Nachdem das Salz aufgelöst worden war, wurde der Kolben mit Wasser gefüllt. Die verwendeten Salze waren Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Bariumchlorid „zur Analyse" von der Firma Merck. Strontiumchlorid war von Schuchardt und mit der Bezeichnung „chemisch rein" versehen. Die beiden ersten Salze wurden schwach geglüht, ehe sie verwendet wurden. Bei der Darstellung der Lösungen wurde ein destilliertes Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit 1·5 bis $2 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm bei 18° C benutzt. Die Messungen wurden in Elektrodengefässen von der gewöhnlichen Ostwaldschen Form ohne Hahn auf dem Heber ausgeführt. Das Chinhydron wurde zu den Lösungen gesetzt, nachdem diese in die Elektrodengefässe übergeführt waren. Es wurde

immer Chinhydron im Überschuss verwendet. Damit soll aber nicht gesagt werden, dass die Lösungen mit diesem Stoff gesättigt waren. Nachdem die Elektroden eingesetzt waren, wurden die Gefässe immer ein paarmal umgeschüttelt, damit eine hinreichende Menge Chinhydron in Lösung gehen sollte; denn bei zu kleinen Chinhydronkonzentrationen stellen sich die Elektroden zu langsam ein. Die Elektroden waren Platinbleche von etwa der Grösse 10×15 mm, die vergoldet waren. Nachdem eine Messung mit ihnen ausgeführt war, wurden sie immer mit Wasser abgespült. Zwischen den Messungen wurden sie in Wasser aufbewahrt. Bei den Potentialmessungen waren die Chinhydronelektroden, die Chlorkalium-Kalomelelektrode und die Zwischenlösung von 3·5 norm. Kaliumchlorid in einen elektrisch geheizten und regulierten Wasserthermostat von 18° C eingetaucht. Der Teil des Thermostats, worin die zur Heizung und Regulierung notwendigen Instrumente sich befanden, war von dem übrigen Teil des Thermostats abgeschirmt. Die Spannungsmessungen wurden begonnen etwa 10 Minuten, nachdem die Lösung in den Thermostat eingehängt war. Die Spannung war da im allgemeinen auf einen Wert eingestellt, der während der folgenden 30 bis 45 Minuten unverändert blieb. Jede Lösung wurde mindestens zweimal zu verschiedenen Zeiten gemessen. Die in den Tabellen angeführten Spannungen sind Mittelwerte. Die einzelne Messung weicht vom Mittel höchstens mit 0·2 bis 0·3 Millivolt ab. Bei den Potentialmessungen wurde ein Kompensationsapparat von O. Wolff, Berlin, verwendet. Dieser hatte einen Widerstand von 20000 Ohm. Er liess eine direkte Einstellung auf 0·01 Millivolt zu. So genau wurde jedoch keine Spannung abgelesen. Wir begnügten uns mit einer Genauigkeit von 0·1 Millivolt. Das Nullinstrument war ein Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun mit beweglicher Spule von 1000 Ohm Widerstand. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war etwa $1·5 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Millimeter bei 1 m Skalenabstand.

9. Die Salzsäurekonzentration wurde bei den Versuchen in den Tabellen 1 bis 4 zu 0·01 gewählt, um Störungen verschiedener Art zu entgehen. Sie darf nicht zu gross sein, denn da wird der auf die Salzsäure kommende Anteil der Flüssigkeitspotentiale unnötig gross. Weiter kann da die Wirkung der Wasserstoffionen selbst auf ihre Aktivität eine Rolle spielen. Andererseits darf die Säurekonzentration nicht zu klein gewählt werden. Da treten Störungen von der Nichtäquivalenz der Säure und Base in den verwendeten Salzen auf. Saure

und basische Verunreinigungen in dem Wasser spielen da auch eine Rolle. Wir glauben jedoch, solchen Störungen entgangen zu sein, indem die Salzsäurekonzentration nicht kleiner als 0·01 gewählt wurde. Eine Stütze für diese Meinung haben wir durch Messungen an dem Element[1]:

$$^{+}Pt \left| \begin{array}{c} \text{Chinhydron} \\ a \text{ norm. } HCl \\ (x-a) \text{ norm. Chlorid} \end{array} \right\| \begin{array}{c} \text{Chinhydron} \\ \frac{a}{10} \text{ norm. } HCl \\ \left(x-\frac{a}{10}\right) \text{ norm. Chlorid} \end{array} \left| Pt^{-} \right.$$

gefunden. Die Spannung dieser Kette bei 18° C soll 0·0577 Volt sein. Bei Messungen an Lösungen von den höchsten Salzkonzentrationen wurde diese immer gefunden, wenn $a = 0·01$ war. Mit $a = 0·001$ wurde immer eine kleinere Spannung gefunden. Wenn wir dies einer Verunreinigung der Lösung durch eine vollständig dissoziierte Säure zuschreiben, können wir die Menge dieser schätzen. Wir sind in dieser Weise zu dem Resultat gekommen, dass unsere Salzlösungen bei den höchsten Konzentrationen im Maximum etwa 10^{-5} Mol Säure pro Liter enthielten. BJERRUM und UNMACK[2]) sowie GÜNTELBERG und SCHIÖDT[3]) haben in ihren Salzlösungen immer einen Überschuss an Base gefunden. Nach einigen Versuchen, die wir ausgeführt haben, beruht dies darauf, dass diese Verfasser ihre Salze stark geglüht haben, ja sogar geschmolzen haben. Dadurch wird Salzsäure verloren; die Salzlösung wird alkalisch reagieren.

10. Wegen der Wirkung der Salze auf die Aktivität der Chinhydronkomponenten in den Lösungen sind alle gemessenen Spannungen zu klein. Die Grösse dieser Korrektionen kann leicht bestimmt werden, indem man in einigen Fällen die Angabe der Wasserstoffelektrode und Chinhydronelektrode miteinander vergleicht. Solche Messungen für einige Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen sind auch in der Literatur veröffentlicht[4]). Die Resultate sind aber nicht gut. Da wir der Meinung sind, dass wir selbst keine besseren Werte bestimmen könnten, haben wir, um Gleichförmigkeit in den Korrektionen zu erhalten, diese aus den Löslichkeiten des Chinons und des Hydrochinons

[1]) Vgl. E. GÜNTELBERG und E. SCHIÖDT, Z. physikal. Ch. **135**, 403. 1928.
[2]) BJERRUM und UNMACK, loc. cit. [3]) GÜNTELBERG und SCHIÖDT, loc. cit.
[4]) S. P. L. SÖRENSEN, M. SÖRENSEN und K. LINDERSTRÖM-LANG, Ann. Chim. (9) **16**, 283. 1921. E. BIILMANN und H. LUND, Ann. Chim. (9) **16**, 321. 1921. K. LINDERSTRÖM-LANG, C. r. Carlsberg **16**, Nr. 3. 1925.

in den Salzlösungen mit wenig Salzsäure berechnet. Diese Löslichkeiten sind von K. Linderström-Lang[1]) ermittelt worden. Er hat sie auch dazu verwendet, die Aktivitätskoeffizienten der Chinhydronkomponenten zu berechnen. Unter Benutzung dieser Aktivitätskoeffizienten haben wir die Salzfehler unserer Elektroden berechnet. Es gilt bei 18° C:

$$E_S = 0{\cdot}02885 \log \frac{f_{HCh}}{f_{Ch}}, \tag{12}$$

wo f_{HCh} und f_{Ch} die Aktivitätskoeffizienten des Hydrochinons bzw. Chinons sind. Es wurde somit dieselbe Methode verwendet, die E. Schreiner[2]) benutzte, um seine Messungen für den Salzfehler zu korrigieren. Wegen der geringen Löslichkeit von Chinon und Hydrochinon in Lösungen von Strontiumchlorid und Bariumchlorid haben wir die Salzfehler hier elektrometrisch ausgewertet. Es wurden Messungen an Ketten von dem Bau

^{+}Pt	Chinhydron 0·01 norm. *Na*-Acetat 0·01 norm. Essigsäure *x* norm. Chlorid	0·01 norm. *Na*-Acetat 0·01 norm. Essigsäure *x* norm. Chlorid	H_2^{-}

vorgenommen.

Diese Messungen gaben die folgenden Salzfehler bei 18° C:

Tabelle 5.

	$SrCl_2$		$BaCl_2$			
x:	0·996 norm.	1·793 norm.	0·5 norm.	0·7 norm.	0·9 norm.	1·5 norm.
E_S:	1·2 mV	3·7 mV	0·7 mV	1·6 mV	2·5 mV	4·3 mV

Für die Korrektion in 1·5 norm. Bariumchloridlösung berechnet man aus Linderström-Langs Löslichkeiten 4·4 Millivolt. Die gefundenen Korrektionen, seien sie direkt bestimmt oder berechnet, gelten unabhängig davon, ob die Lösung ausser dem Chlorid Salzsäure oder z. B. Essigsäure-Acetat enthält, wenn nur die Konzentration bezüglich dieser Stoffe klein gegenüber der Chloridkonzentration oder wenn die gesamte Elektrolytenkonzentration klein ist. Für Konzentrationen, bei welchen die Salzkorrektionen nicht direkt bestimmt waren, wurde interpoliert, was leicht ist, da die Variation mit der Konzentration klein ist.

[1]) K. Linderström-Lang, C. r. Carlsberg **15**, Nr. 4. 1923. [2]) E. Schreiner, Z. anorg. Ch. **135**, 333. 1924.

Um unsere Messungen für die Flüssigkeitspotentiale zu korrigieren, haben wir mit BJERRUM und UNMACK vorgezogen, diese nach HENDERSON zu berechnen. Die Korrektionen wurden in derselben Weise berechnet, wie diese Forscher es gemacht haben.

11. Wir haben jetzt die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen in verschiedenen Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid bestimmt. Formeln sind aufgestellt worden, nach welchen man die Aktivitätskoeffizienten berechnen kann. Alle untersuchten Lösungen haben ausser Chlorid noch 0·01 Mol HCl pro Liter enthalten. Unsere Resultate dürfen deswegen nicht ohne weiteres für Lösungen anderer Zusammensetzung verwendet werden. Sowohl aus experimentellen wie aus theoretischen Gründen geht aber hervor, dass die Konzentration der Salzsäure oder überhaupt der Wasserstoffionen keine Bedeutung für die Grösse des Aktivitätskoeffizienten hat, wenn nur die gesamte Ionenstärke unverändert bleibt und die Salzsäure- oder Wasserstoffionenkonzentration gegenüber dieser klein ist. Wir können daher annehmen, dass der Aktivitätskoeffizient der Wasserstoffionen in einer Lösung der vier Chloride und etwas Essigsäure mit oder ohne Acetat gleich ihrer Grösse in einer Salzsäure-Salzlösung von derselben Ionenstärke ist.

Die Ermittelung von $-\log K_{ac}$ und $-\log K_c$ der Essigsäure in Salzlösungen.

12. Durch Messung der Spannung der Kette

^{+}Pt	Chinhydron m norm. HB x norm. Chlorid	3·5 norm. KCl Hg_2Cl_2	Hg^{-}

wo m klein sei, haben wir die Möglichkeit, die Wasserstoffionenaktivität der Essigsäure-Chloridlösung zu bestimmen. Da wir dank unserer Bestimmungen in dem vorangehenden Teil dieser Arbeit den Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen in der Salzlösung kennen, können wir auch die Wasserstoffionenkonzentration ermitteln. Wir haben damit die Grössen bestimmt, die für die Berechnung von K_{ac} und K_c erforderlich sind. Die Gleichungen

$$K_{ac} = \frac{a_H \cdot c_H}{m - c_H}, \quad (13) \qquad K_c = \frac{c_H^2}{m - c_H}, \quad (14)$$

geben uns diese Konstanten bei den in der untersuchten Lösung herrschenden Bedingungen.

Welchen Wert soll die Essigsäurekonzentration haben, damit wir die besten Werte für die gesuchten Konstanten erhalten werden? Es ist einleuchtend, dass die Konzentration der Säure so klein gewählt werden muss, dass sie keine merkliche Einwirkung auf die zu bestimmenden Konstanten hat. Aus Untersuchungen von H. S. Harned und seinen Mitarbeitern[1]) haben wir geschätzt, dass die Essigsäurekonzentration kleiner als 0·1 Mol pro Liter sein muss, um eine Wirkung auf die Dissoziationskonstante kleiner als 2% (entsprechend 0·01 in dem Logarithmus) zu haben. Andererseits darf die Konzentration nicht zu klein sein. Je kleiner sie ist, je grösseren Anspruch muss man an die Reinheit der verwendeten Chloride und des bei der Darstellung der Lösungen benutzten Wassers stellen. Es ist besonders der Überschuss von starker Säure oder Base in den Salzen und saure und basische Verunreinigungen in dem Wasser, die eine Rolle spielen können. Nehmen wir z. B. an, dass der Chlorid 10^{-4} Mol freie Salzsäure pro Mol Salz enthält, wird dies bei 0·1 norm. Essigsäure in 1 mol. Chloridlösung einen Fehler in der Dissoziationskonstante von etwa 10% verursachen, wenn das Wasser keine Base enthält, die diese Säure neutralisiert. Im allgemeinen dürfte dies zum Teil zutreffen, denn die gewöhnlichste Verunreinigung im destillierten Wasser ist Kohlensäure, teilweise an Ammoniak oder einer anderen Base (von den Glasgefässen, worin das Wasser aufbewahrt wird) gebunden. Durch die Neutralisation entsteht Kohlensäure, die wegen ihrer Schwäche nicht so gefährlich ist. Der oben erwähnte Säureüberschuss dürfte leicht vorkommen können, wenn die Lösungen 3 norm. bezüglich Natriumchlorid oder Kaliumchlorid sind. Ist der Überschuss zehnmal kleiner, wird bei derselben Essigsäure- und Chloridkonzentration wie vorher, die Unsicherheit in der Dissoziationskonstante auch etwa zehnmal kleiner. Etwa dieselbe Bedeutung wie einem Säureüberschuss kommt einem Überschuss an Base zu.

13. Um die Wirkung solcher Störungen zu vermindern oder sogar zu vermeiden, haben wir alle untersuchten Essigsäure-Chloridlösungen mit einer der Essigsäure äquivalenten Menge Natriumacetat versetzt. Es wurden somit Ketten von dem Bau

^{+}Pt	Chinhydron m norm. NaB m norm. HB x norm. Chlorid	3·5 norm. KCl Hg_2Cl_2	Hg^{-}

[1]) Besonders H. S. Harned und B. B. Owen, J. Am. chem. Soc. 52, 5079. 1930.

gemessen. Es ist leicht einzusehen, dass die Anwesenheit des Acetats die Wirkung der genannten Verunreinigungen stark vermindert. Bei den oben genannten Konzentrationen ist die Wirkung ganz zu vernachlässigen. Mit den von uns verwendeten Salzen haben wir keine Schwierigkeit gehabt, gute Konstanten bei einer Essigsäure-Acetatkonzentration von einigen Tausendstel Mol pro Liter bei einer Chloridkonzentration so gross wie 2 norm. zu erhalten. Ausserdem bedeuten Fehler in den gemessenen Kettenspannungen und in den daraus berechneten Wasserstoffionenaktivitäten und Wasserstoffionenkonzentrationen weniger als vorher, da die Wasserstoffionenkonzentration (-aktivität) nicht länger quadriert werden soll, um die Dissoziationskonstante zu geben:

$$K_{ac} = \frac{a_H(m + c_H)}{m - c_H}, \quad (15) \qquad K_c = \frac{c_H(m + c_H)}{m - c_H}. \quad (16)$$

Die Einführung einer kleinen Menge Natriumacetat in die Lösungen dürfte nichts bedeuten, wenn man nur dieselbe bei der Berechnung der Ionenkonzentration oder Ionenstärke berücksichtigt. Es muss jedoch vorausgesetzt werden, dass die gesamte Ionenkonzentration der Lösung klein (unter etwa 0·1) ist oder zum grössten Teil von der Chloridkonzentration bestimmt wird.

14. In dieser Weise haben wir $-\log K_{ac}$ und $-\log K_c$ für Essigsäure in Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid bestimmt. Die Arbeitsweise war dabei die folgende. Es wurde zuerst eine Stammlösung dargestellt, die pro Liter 0·1 Mol Essigsäure und 0·1 Mol Natriumacetat enthielt. Die Konzentrationen der Stoffe in der Lösung wurden durch Analysen kontrolliert. Die verwendete Säure war „Kahlbaum, frei von Homologen“. Durch Ausfrieren war sie praktisch wasserfrei gemacht. Das Natriumacetat war ein aus Wasser umkristallisiertes Präparat von Kahlbaum („zur Analyse“). Durch Verdünnung dieser Stammlösung und gleichzeitiges Zusetzen von Chlorid wurden die zu messenden Lösungen dargestellt. Die Chloride wurden bei Konzentrationen kleiner als 2 norm. mit Hilfe einer 2 norm. Chloridlösung zugesetzt. Bei und oberhalb dieser Konzentration wurden sie abgewogen. Über die Ausführung der Untersuchung gilt im übrigen, was für die Salzsäure-Chloridlösungen gesagt wurde.

Das Resultat der Messungen geht aus den Tabellen 6 bis 9 hervor. Ihre Anordnung dürfte ohne weiteres klar sein. Die Werte für $-\log K_{ac}$

wurden direkt aus $-\log a_H$ nach (15) berechnet. $-\log K_c$ ist nicht nach (16) berechnet. Es wurde aus $-\log K_{ac}$ durch Addition von $\log f_H$ erhalten. Ein solches Verfahren gibt natürlich dasselbe Resultat, wie wenn (16) direkt verwendet worden wäre.

Tabelle 6. Essigsäure in Natriumchloridlösungen.
0·01008 norm. NaB + 0·01008 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0101	179·3	0·0	1·0	180·3	4·709	4·707	—	—	—
0·1	0·110	184·3	0·3	−0·1	184·5	4·636	4·634	0·127	4·568	0·193
0·2	0·210	186·6	0·5	−0·6	186·5	4·601	4·600	0·161	4·531	0·230
0·5	0·510	189·7	1·3	−1·6	189·4	4·551	4·549	0·212	4·502	0·259
1·0	1·01	191·9	2·7	−2·9	191·7	4·511	4·510	0·251	4·529	0·232
2·0	2·01	192·8	5·8	−4·3	194·3	4·466	4·465	0·296	4·655	0·106
3·0	3·01	192·0	8·9	−5·2	195·7	4·442	4·440	0·321	4·832	−0·071

Tabelle 7. Essigsäure in Kaliumchloridlösungen.
0·01004 norm. NaB + 0·01004 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	183·3	0·2	0·5	184·0	4·645	4·643	0·118	4·571	0·190
0·2	0·210	184·6	0·5	0·4	185·5	4·619	4·617	0·144	4·538	0·223
0·5	0·510	185·3	1·3	0·3	186·9	4·594	4·593	0·168	4·522	0·239
1·0	1·01	184·5	2·6	0·2	187·3	4·588	4·586	0·175	4·556	0·205
1·5	1·51	182·4	3·8	0·1	186·3	4·605	4·603	0·158	4·626	0·135
2·0	2·01	180·1	5·0	0·1	185·1	4·626	4·624	0·137	4·707	0·054
2·5	2·51	177·5	6·2	0·0	183·7	4·650	4·648	0·113	4·796	−0·035
3·0	3·01	174·6	7·1	0·0	181·7	4·685	4·683	0·078	4·899	−0·138

Tabelle 8. Essigsäure in Strontiumchloridlösungen.
0·01007 norm. NaB + 0·01007 norm. HB + x norm. $SrCl_2$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·160	187·3	0·2	−0·5	187·0	4·593	4·590	0·171	4·510	0·251
0·2	0·310	190·4	0·4	−1·3	189·5	4·549	4·546	0·215	4·452	0·309
0·5	0·760	196·3	0·9	−3·0	194·2	4·468	4·465	0·296	4·385	0·376
1·0	1·51	202·1	1·8	−5·1	198·8	4·388	4·385	0·376	4·362	0·399
1·5	2·26	206·1	2·7	−6·6	202·2	4·329	4·326	0·435	4·381	0·380
2·0	3·01	209·2	3·6	−8·0	204·8	4·284	4·281	0·480	4·414	0·347

Tabelle 9. Essigsäure in Bariumchloridlösungen.
0·01008 norm. NaB + 0·01008 norm. HB + x norm. $BaCl_2$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·160	187·2	0·1	−0·5	186·8	4·596	4·594	0·167	4·516	0·245
0·3	0·460	192·0	0·4	−1·8	190·6	4·530	4·527	0·234	4·435	0·326
0·5	0·760	195·0	1·0	−2·8	193·2	4·485	4·482	0·279	4·406	0·355
0·7	1·06	197·2	1·7	−3·6	195·3	4·449	4·445	0·316	4·398	0·363
0·9	1·36	199·0	2·3	−4·2	197·1	4·418	4·414	0·347	4·391	0·370

15. Die Fig. 1 und 2 zeigen graphisch die Variation von $-\log K_{ac}$ und $-\log K_c$ mit der Ionennormalität der Salzlösungen. Aus diesen Figuren wie aus den Tabellen 6 bis 9 können wir folgendes herauslesen. In Natriumchloridlösungen sinken die $-\log K_{ac}$-Werte mit steigender Salzkonzentration. Dasselbe gilt in Lösungen von Strontiumchlorid und Bariumchlorid. In Kaliumchloridlösungen sinkt $-\log K_{ac}$ bei dem ersten Salzzusatz. Bei etwa 1 norm. Salzlösung liegt ein Minimum.

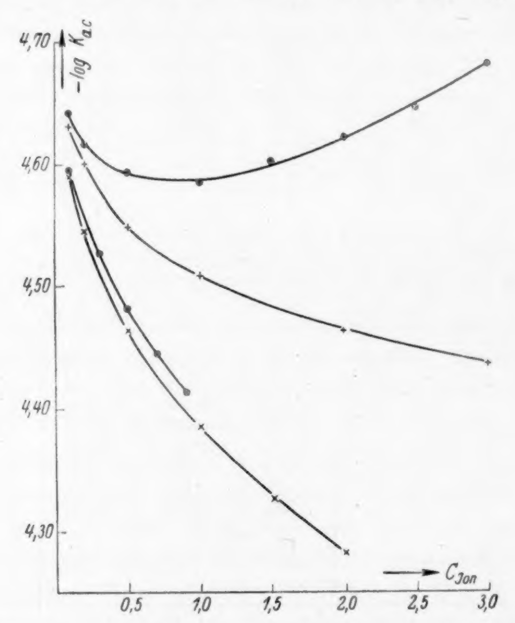


Fig. 1. — $\log K_{ac}$ für Essigsäure in Chloridlösungen.
NaCl: +, *KCl*: ⊕, $SrCl_2$: ×, $BaCl_2$: ⊗.

Oberhalb dieser Konzentration nimmt $-\log K_{ac}$ wieder zu. In 3 norm. Kaliumchloridlösung hat diese Funktion einen etwas grösseren Wert als in 0·1 norm. Lösung desselben Salzes. Bei Salzzusatz nimmt $-\log K_c$ zuerst ab und erreicht in Natriumchlorid-, Kaliumchlorid- und Strontiumchloridlösungen bei der Salzkonzentration 0·5 Mol (!) pro Liter einen kleinsten Wert. Oberhalb dieser Konzentration nimmt $-\log K_c$ wieder zu. Besonders in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen ist diese Zunahme in dem untersuchten Konzentrationsgebiet gross. $-\log K_c$ kann bei den höchsten Konzentrationen Werte annehmen, die viel grösser als diejenigen in chloridfreien Lösungen

sind. Ob $-\log K_c$ auch in Bariumchloridlösungen ein Minimum durchgehen kann, geht nicht aus dem Material hervor. Das Aussehen der Kurve spricht aber dafür. In Minimum haben wir die folgenden Werte für $-\log K_c$:

4·50 ($NaCl$), 4·52 (KCl),
4·36 ($SrCl_2$), 4·39? ($BaCl_2$).

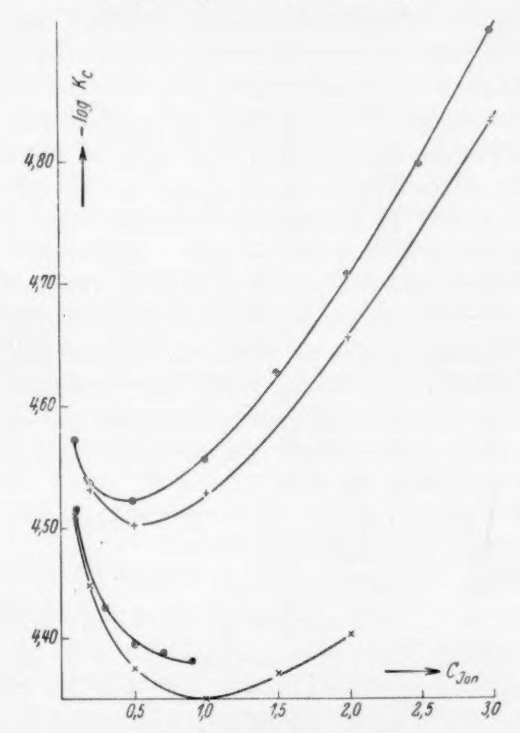


Fig. 2. $-\log K_c$ für Essigsäure in Chloridlösungen.
$NaCl$: +, KCl: ⊕. $SrCl_2$: ×, $BaCl_2$: ⊗.

Für die chloridfreie Lösung haben wir $-\log K_c = 4·67$. Wenn wir die $-\log K_c$-Werte für die verschiedenen Salzlösungen bei denselben Ionenkonzentrationen vergleichen, finden wir folgendes. In Kaliumchloridlösungen ist $-\log K_c$ immer grösser als in Natriumchloridlösungen. Der Chlorid mit dem Metall höchster Ordnungszahl gibt somit den grössten $-\log K_c$-Wert. Dasselbe gilt für Strontiumchlorid- und Bariumchloridlösungen. $-\log K_c$ ist immer grösser in einer Alkalichloridlösung als in einer Erdalkalichloridlösung von derselben

Ionennormalität. Die Abnahme von $-\log K_c$ bedeutet, dass K_c steigt; die Säure wird stärker. Bei Salzzusatz zu einer Essigsäurelösung wird somit die Säure bei den kleineren Zusätzen stärker. Bei einer Salzkonzentration von etwa 0·5 Mol pro Liter wird die grösste Stärke erreicht. Danach wird die Säure bei weiterem Salzzusatz schwächer. In Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen kann die Säure schwächer als in chloridfreier Lösung werden. Die Wirkung von Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen derselben Konzentration auf die Stärke der Säure ist sehr nahe gleich. Natriumchlorid hat jedoch die grösste Wirkung. Strontiumchloridlösung hat eine etwas grössere Wirkung als Bariumchloridlösung. Die Säure ist viel stärker in einer Erdalkali- als in einer Alkalichloridlösung von derselben Normalität.

16. Alle Fehler in Flüssigkeitspotentialen und Salzfehlern der Chinhydronelektroden sind in $-\log K_{ac}$ bemerkbar. Dagegen ist $-\log K_c$ von der Grösse dieser Korrektionen praktisch unabhängig. Man kann immer eine Messung mit Chinhydronelektrode in Essigsäure-Acetat-Chloridlösung gegen die 3·5 norm. Chlorkaliumkalomelektrode mit einer entsprechenden Messung mit einer Chinhydronelektrode in einer Salzsäure-Chloridlösung (wenig Salzsäure enthaltend) von derselben Ionenstärke kombinieren. Die Differenz der beiden Messungen gibt uns die Spannung der Kette

$-Pt$	Chinhydron m norm. NaB m „ HB x „ Chorid	Chinhydron n norm. HCl $(x+m-n)$ norm. Chhorid	Pt^{+}

worin keine Flüssigkeitspotentiale eingehen und wo die Salzfehler der Chinhydronelektroden einander aufheben. Aus der Spannung dieser Kette können wir $-\log K_c$ berechnen. Das Resultat wird aber dasselbe sein, wie wir es auf unserem Wege gefunden haben. Wenn man mehrere Säuren untersuchen will, ist es bequemer, wie wir es getan haben, jede einzelne Elektrode für sich gegen eine Normalelektrode zu messen.

17. Die Essigsäure-Acetatkonzentration in den Versuchen der Tabellen 6 bis 9 haben wir bei 0·01 Mol pro Liter gehalten. Diese Konzentration ist so klein, dass die Wirkungen der Säuremoleküle und der Acetationen auf die gesuchten Konstanten zu vernachlässigen sind. Bei dem Ausrechnen der Ionenstärke oder Ionennormalität soll jedoch die Acetationenkonzentration mit gerechnet werden. Andererseits ist die Konzentration gross genug, um Störungen von sauren

und basischen Verunreinigungen in den Chloridlösungen zu unterdrücken. Um uns davon zu überzeugen, dass Störungen dieser Art nicht vorhanden sind, haben wir für je der vier Salze eine Messreihe ausgeführt, in der die Salzkonzentration in jeder Reihe dieselbe war, während die Essigsäure-Acetatkonzentration variierte. Die Lösungen wurden so dargestellt, dass eine Chlorid-Essigsäure-Acetatlösung mit einer Chloridlösung derselben Konzentration verdünnt wurde. Es wurden Versuche mit 2 norm. Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen sowie 1 norm. Strontiumchlorid- und 0·7 norm. Bariumchloridlösungen ausgeführt. Die Essigsäure-Acetatkonzentration wurde zwischen den Grenzen 0·01 bis 0·0013 norm., bei Natriumchlorid zwischen 0·01 bis 0·0005 norm. variiert. Das Resultat geht aus den Tabellen 10 bis 13 hervor. In Messreihen von dieser Art haben wir nun zu erwarten, dass $-\log K_{ac}$ von der Essigsäure-Acetatkonzentration unabhängig sein würde. Nur wenn Störungen von Säure oder Base in den verwendeten Salzen oder in dem Wasser vorhanden sind, wird $-\log K_{ac}$ nicht länger konstant, sondern sinkt oder steigt mit der Verdünnung. In dem Konzentrationsgebiet 0·01 bis 0·0013 norm. ist in allen Tabellen $-\log K_{ac}$ von der Verdünnung unabhängig. Dies bedeutet, dass eine Chloridlösung von der untersuchten Konzentration sicher weniger als $1 \cdot 10^{-5}$ Mol Säure oder Base enthält, wenn diese vollständig dissoziiert angesehen wird. Diese Konzentration würde einen Fehler in $-\log K_{ac}$ bei einer Acetat-Essigsäurekonzentration von 0·001 verursachen, der etwa 0·01 ist. In diesem Zusammenhang wollen wir erwähnen, dass es zuerst unsere Absicht war, auch Calciumchloridlösungen zu untersuchen. Wir fanden aber nicht $-\log K_{ac}$ in solchen Lösungen konstant, wenn die Essigsäure-Acetatkonzentration zwischen 0·01 und 0·001 norm. variiert wurde. Dies haben wir bisher auf eine ungenügende Äquivalenz der Säure und Base in diesem Salze zurückgeführt.

Tabelle 10. Essigsäure in Natriumchloridlösungen.
x norm. $NaB + x$ norm. $HB + 2$ norm. $NaCl$.

x	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$
0·01000	192·9	5·8	−4·3	194·4	4·465	4·463
0·00800	192·8	5·8	−4·3	194·3	4·466	4·464
0·00600	192·8	5·8	−4·3	194·3	4·466	4·463
0·00400	192·6	5·8	−4·3	194·1	4·470	4·465
0·00200	192·0	5·8	−4·3	193·5	4·480	4·471
0·00100	191·6	5·8	−4·3	193·1	4·487	4·470
0·000500	190·9	5·8	−4·3	192·4	4·499	4·464

Tabelle 11. Essigsäure in Kaliumchloridlösungen.
x norm. $NaB + x$ norm. $HB + 2$ norm. KCl.

x	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$
0·01006	180·0	5·0	0·1	185·1	4·626	4·624
0·00503	179·9	5·0	0·1	185·0	4·627	4·624
0·00252	179·7	5·0	0·1	184·8	4·631	4·624
0·00126	179·1	5·0	0·1	184·2	4·641	4·628

Tabelle 12. Essigsäure in Strontiumchloridlösungen.
x norm. $NaB + x$ norm. $HB + 1$ norm. $SrCl_2$.

x	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$
0·01007	202·1	1·8	−5·1	198·8	4·388	4·385
0·00504	201·4	1·8	−5·1	198·1	4·400	4·393
0·00252	201·0	1·8	−5·1	197·7	4·407	4·393
0·00126	200·2	1·8	−5·1	196·9	4·421	4·393

Tabelle 13. Essigsäure in Bariumchloridlösungen.
x norm. $NaB + x$ norm. $HB + 0·7$ norm. $BaCl_2$.

x	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$
0·01007	197·2	1·7	−3·6	195·3	4·449	4·445
0·00503	196·6	1·7	−3·6	194·7	4·459	4·452
0·00252	196·1	1·7	−3·6	194·2	4·468	4·454
0·00126	195·6	1·7	−3·6	193·7	4·477	4·449

Die Bestimmung von K_a der Essigsäure.

18. Die beiden Konstanten K_a und K_{ac} stehen in der Beziehung (7) zueinander. Wir können somit K_a berechnen, wenn $\psi = \frac{f_B}{f_{HB}}$ bekannt ist. Die Theorie von Debye-Hückel über Ionenaktivitätskoeffizienten führt in verdünnter Lösung zu dem folgenden Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions von der Wertigkeit Eins:

$$-\log f = a\sqrt{\mu} + a'\mu. \tag{17}$$

Hier ist a eine allgemeine Konstante, die nur von der Dielektrizitätskonstante und der Temperatur des Lösungsmittels abhängt. Ihr Wert für Wasser bei 18° C ist 0·500. Die Konstante a' wechselt von Ion zu Ion und ist abhängig von der Art der anwesenden Ionen. Für den Aktivitätskoeffizienten eines Moleküls in verdünnter Lösung kann man setzen:

$$\log f_{HB} = a''\mu \quad (a'' = \text{Konstante}). \tag{18}$$

Nach dem Gesagten können wir für $-\log\psi$ setzen:

$$-\log\psi = 0·500\sqrt{\mu} + (a' + a'')\mu = 0·500\sqrt{\mu} + \beta\mu. \tag{19a}$$

Bei den verdünntesten Lösungen, mit $\mu \leqq 0·01$, ist das Glied $\beta\mu$ so klein, dass wir ohne nennenswerten Fehler

$$-\log \psi = 0·500 \sqrt{\mu} \qquad (19b)$$

setzen können. Von unseren Messungen im vorigen gibt es nur eine einzige, die an so verdünnter Lösung ausgeführt worden ist, dass diese Formel verwendbar ist. Es ist die chloridfreie Lösung in der Tabelle 6. Diese Lösung gibt mit (19b) $-\log K_a = 4·757$. Teils um die Anwendbarkeit der Formel bei Lösungen mit $\mu \leqq 0·01$ zu prüfen, teils um eine grössere Anzahl Bestimmungen für die Ermittlung von $-\log K_a$ zu erhalten, haben wir die Messungen in den Tabellen 14 bis 17 ausgeführt. Die Tabelle 14 enthält nur Messungen an chloridfreien Acetat-Essigsäurelösungen mit $0·002 < \mu < 0·01$. In Tabelle 15 finden wir Messungen an Lösungen von konstanter Acetat-Essigsäurekonzentration mit wechselnden Mengen Natriumchlorid. In Tabelle 16 ist Natriumchlorid durch Kaliumchlorid ersetzt. In beiden liegt die Ionenstärke zwischen 0·002 und 0·02. Die Tabelle 17 enthält schliesslich einige Messungen an Lösungen mit $0·01 < \mu < 0·1$. Diese sind in Kaliumchloridlösungen ausgeführt. Aus den gemessenen Daten haben wir $-\log K_a$ mit Hilfe von (19b) berechnet. Wir sehen, dass die so berechneten Grössen innerhalb der Versuchsfehler konstant sind, so lange μ kleiner als 0·01 ist. Es ist gleichgültig, ob die anwesenden Elektrolyten Natriumacetat, Natriumchlorid oder Kaliumchlorid sind.

Tabelle 14. Essigsäure in chloridfreier Lösung.

x norm. $NaB + x$ norm. HB.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log K_a$
0·00203	0·0021	176·7	0·0	1·2	177·9	4·750	4·742	4·764
0·00406	0·0041	177·7	0·0	1·1	178·8	4·735	4·731	4·763
0·00608	0·0061	178·2	0·0	1·0	179·2	4·728	4·725	4·764
0·00811	0·0081	178·6	0·0	1·0	179·6	4·721	4·719	4·764
0·01007	0·0101	179·3	0·0	1·0	180·3	4·709	4·707	4·757

Tabelle 15. Essigsäure in Natriumchloridlösungen.

0·00203 norm. $NaB +$ 0·00203 norm. $HB + x$ norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	F_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log K_a$
0·000	0·002	176·7	0·0	1·2	177·9	4·750	4·742	4·764
0·001	0·003	177·2	0·0	1·1	178·3	4·744	4·735	4·762
0·002	0·004	177·4	0·0	1·0	178·4	4·742	4·733	4·765
0·004	0·006	178·4	0·0	0·9	179·3	4·726	4·718	4·756
0·006	0·008	178·5	0·0	0·8	179·3	4·726	4·718	4·762
0·008	0·010	179·0	0·0	0·8	179·8	4·718	4·709	4·759

Tabelle 16. Essigsäure in Kaliumchloridlösungen.
0·00203 norm. NaB + 0·00203 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log K_a$
0·000	0·002	176·7	0·0	1·2	177·9	4·750	4·742	4·764
0·001	0·003	177·3	0·0	1·1	178·4	4·742	4·733	4·761
0·002	0·004	177·9	0·0	1·0	178·9	4·733	4·725	4·756
0·004	0·006	178·2	0·0	0·9	179·1	4·730	4·721	4·760
0·006	0·008	178·5	0·0	0·9	179·4	4·724	4·716	4·761
0·008	0·010	179·0	0·0	0·9	179·9	4·716	4·707	4·757
0·013	0·015	179·9	0·0	0·8	180·7	4·702	4·693	4·755
0·018	0·020	180·2	0·0	0·7	180·9	4·698	4·690	4·761

Tabelle 17. Essigsäure in Kaliumchloridlösungen.
0·00503 norm. NaB + 0·00503 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log K_a$
0·005	0·010	179·2	0·0	0·9	180·1	4·712	4·709	4·759
0·010	0·015	179·8	0·0	0·8	180·6	4·704	4·700	4·761
0·015	0·020	180·2	0·0	0·7	180·9	4·698	4·695	4·766
0·035	0·040	181·6	0·1	0·7	182·4	4·672	4·669	4·769
0·055	0·060	182·3	0·1	0·6	183·0	4·662	4·659	4·781
0·075	0·080	183·1	0·2	0·5	183·8	4·648	4·645	4·786
0·095	0·100	183·4	0·2	0·5	184·1	4·643	4·640	4·798

Als Mittel von allen Werten in diesem Konzentrationsgebiet können wir $-\log K_a = 4·761$ setzen. Für $\mu > 0·01$ steigen die so berechneten $-\log K_a$-Werte stetig mit der Salzkonzentration, wenigstens in Kaliumchloridlösungen. In 0·1 norm. Kaliumchloridlösung finden wir den Wert 4·80 und in 0·1 norm. Natriumchloridlösung 4·81 (Tabelle 6 und 7). Der Unterschied liegt wohl an der Grenze der Versuchsfehler. Aus dem Verlauf der Kaliumchlorid- und Natriumchloridkurven in Fig. 1 ist es aber wahrscheinlich, dass ein so kleiner Unterschied vorhanden sein soll. Für $\mu < 0·1$ hätten wir ihn jedoch kaum entdecken können. Der Gang von $-\log K_a$ zwischen $\mu = 0·01$ und $\mu = 0·1$ bedeutet, dass die einfache Formel (19b) durch (19a) ersetzt werden soll. Aus dem Gang haben wir β zu etwa $-0·4$ geschätzt. Für $-\log \psi$ würde somit

$$-\log \psi = 0·500 \sqrt{\mu} - 0·4\,\mu \qquad (20)$$

in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen bis $\mu = 0·1$ gelten. Unserer obiger Wert für $-\log K_a$, die mit (19b) berechnet wurde, soll somit ein wenig zu hoch sein, höchstens 0·004. Da diese Korrektion ziemlich unsicher ist, haben wir sie nicht eingeführt.

In $-\log K_a$ kann ein Fehler eingehen, der von dem Flüssigkeitspotential zwischen der verdünnten Essigsäure-Acetatlösung und der

3·5 norm. Kaliumchloridlösung herrührt. Da dieses Potential nur etwa 1 Millivolt beträgt, dürfte ihre Berechnung nach HENDERSON keinen bedeutenden Fehler in $-\log K_a$ mit sich führen.

Die Bestimmung von den Aktivitätsfunktionen $-\log\psi$ und $-\log\varphi$.

19. Nachdem wir nun $-\log K_a$ kennen, werden wir die Werte für die beiden Aktivitätsfunktionen $-\log\psi$ und $-\log\varphi$ bestimmen, die durch die Gleichungen (8) und (5) definiert sind. Ein Teil dieser Aufgabe ist für die verdünnteren Lösungen schon gelöst. Wir fanden ja in Natriumchloridlösungen und Kaliumchloridlösungen für $\mu < 0{\cdot}1$

$$-\log\psi = 0{\cdot}500\sqrt{\mu} - 0{\cdot}4\,\mu. \tag{21}$$

Für das Wasserstoffion gilt für $\mu < 0{\cdot}03$ die Gleichung (9a). Durch Addition von (21) und (9a) erhalten wir

$$-\log\varphi = 1{\cdot}00\sqrt{\mu} - 1{\cdot}72\,\mu. \tag{22}$$

gültig für $\mu < 0{\cdot}03$. Zwischen $\mu = 0{\cdot}03$ und $\mu = 0{\cdot}1$ gilt nicht (9a) sondern (9b) oder (9c). Daher wird der Ausdruck für $-\log\varphi$ kompliziert, indem sowohl eine Quadratwurzel wie eine Kubikwurzel darin eingehen werden. In dem folgenden (S. 375) wird eine Formel aufgestellt, die besser anwendbar ist, um $-\log\varphi$ bei $0{\cdot}01 < \mu < 0{\cdot}1$ zu berechnen. Die hier erwähnten Formeln gelten nur für Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei einer Ionenkonzentration unter 0·1. Wie die Verhältnisse in diesem Konzentrationsgebiet bei den Strontiumchlorid- und Bariumchloridlösungen liegen, kann nicht gesagt werden, da Messungen in so verdünnten Lösungen nicht ausgeführt worden sind.

Bei und oberhalb 0·1 norm. Salzlösungen haben wir in den Tabellen 6 bis 9 $-\log\varphi$ und $-\log\psi$ nach den Formeln (4) und (7) mit $-\log K_a = 4{\cdot}761$ berechnet. Das Resultat geht aus den neunten und elften Spalten dieser Tabellen hervor. Eine graphische Darstellung der $\log\psi$- und $\log\varphi$-Werte (Bemerkung: nicht $-\log$!) können wir leicht erhalten, indem wir den Ursprung des Koordinatensystems der Fig. 1 und 2 zu $-\log K_{ac}$ bzw. $-\log K_a$ gleich 4·761 versetzen.

20. Die gefundenen Werte für $-\log\psi$ in den verschiedenen Lösungen können in den folgenden Formeln zusammengefasst werden:

$$-\log\psi = 0{\cdot}2787\sqrt[3]{C_{\rm Ion}} - 0{\cdot}0273\,C_{\rm Ion}\ (\text{in } NaCl,\ 0{\cdot}1\ (0{\cdot}01) \leqq C_{\rm Ion} < 3). \tag{23a}$$

$$-\log\psi = 0{\cdot}2794\sqrt[3]{C_{\rm Ion}} - 0{\cdot}1072\,C_{\rm Ion}\ (\text{in } KCl,\ 0{\cdot}1\ (0{\cdot}01) \leqq C_{\rm Ion} < 3). \tag{23b}$$

$$-\log\psi = 0{\cdot}3591\sqrt[3]{C_{\rm Ion}} + 0{\cdot}0143\,C_{\rm Ion}\ (\text{in } SrCl_2,\ 0{\cdot}1 < C_{\rm Ion} \leqq 2). \tag{23c}$$

$$-\log\psi = 0{\cdot}339\sqrt[3]{C_{\rm Ion}} + 0{\cdot}019\,C_{\rm Ion}\ \ (\text{in } BaCl_2,\ 0{\cdot}1 < C_{\rm Ion} \leqq 0{\cdot}9). \tag{23d}$$

Diese Formeln gelten in erster Hand für die Konzentrationen ($C_{Ion} > 0·1$), für welche sie abgeleitet worden sind. Die beiden ersten Formeln für Natriumchlorid und Kaliumchlorid können auch für etwas verdünntere Lösungen verwendet werden. Sie gelten mit einer Genauigkeit von 0·01 bis zu einer Ionenkonzentration von etwa 0·01. Oberhalb der Ionenkonzentration 0·1 ist die Genauigkeit viel grösser. Dies geht aus der Tabelle 18 hervor. In dieser haben wir die in den Tabellen 6 bis 9 gefundenen Werte für $-\log \psi$ nebst den nach den Formeln (23) berechneten zusammengestellt. Δ ist die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Wert. Sie ist maximal 0·004.

Tabelle 18. Vergleich zwischen gefundenen und berechneten $-\log \psi$-Werten.

C_{Ion}		0·11	0·21	0·31	0·51	0·71	0·91	1·01	1·51	2·01	2·51	3·01
NaCl	gef.	0·127	0·161	—	0·212	—	—	0·251	—	0·296	—	0·3[illegible]
	ber.	0·130	0·160	—	0·209	—	—	0·252	—	0·297	—	0·3[illegible]
	Δ	−0·003	0·001	—	0·003	—	—	−0·001	—	−0·001	—	0·0[illegible]
KCl	gef.	0·118	0·144	—	0·168	—	—	0·175	0·158	0·137	0·113	0·0[illegible]
	ber.	0·122	0·144	—	0·169	—	—	0·172	0·159	0·137	0·111	0·0[illegible]
	Δ	−0·004	0·000	—	−0·001	—	—	0·003	−0·001	0·000	0·002	−0·0[illegible]
$SrCl_2$	gef.	0·171	0·215	—	0·296	—	—	0·376	0·435	0·480	—	—
	ber.	0·174	0·216	—	0·294	—	—	0·375	0·433	0·482	—	—
	Δ	−0·003	−0·001	—	0·002	—	—	0·001	0·002	−0·002	—	—
$BaCl_2$	gef.	0·167	—	0·234	0·279	0·316	0·347	—	—	—	—	—
	ber.	0·164	—	0·235	0·281	0·316	0·346	—	—	—	—	—
	Δ	0·003	—	−0·001	−0·002	0·000	0·001	—	—	—	—	—

Mit Hilfe von (11) finden wir für $-\log \varphi$ in den verschiedenen Lösungen:

$$-\log \varphi = 0·4691 \sqrt[3]{C_{Ion}} - 0·2242\, C_{Ion} - 0·0078\, C_{Ion}^2 - 0·003 \text{ (in } NaCl). \quad (24\,a)$$

$$-\log \varphi = 0·4720 \sqrt[3]{C_{Ion}} - 0·2632\, C_{Ion} - 0·0024\, C_{Ion}^2 - 0·003 \text{ (in } KCl). \quad (24\,b)$$

$$-\log \varphi = 0·590 \sqrt[3]{C_{Ion}} - 0·196\, C_{Ion} \qquad \text{(in } SrCl_2). \quad (24\,c)$$

$$-\log \varphi = 0·569 \sqrt[3]{C_{Ion}} - 0·202\, C_{Ion} \qquad \text{(in } BaCl)_2. \quad (24\,d)$$

Die Gültigkeitsbereiche dieser Formeln sind dieselben wie für (23).

Die gefundenen $-\log \psi$-Werte enthalten alle die Fehler, die aus fehlerhaften Flüssigkeitspotentialen und Salzfehlern der Chinhydronelektroden kommen können. Diese Fehler können mit der Elektrolytenkonzentration variieren. Bei ein und derselben Konzentration von

ein und demselben Elektrolyten gilt jedoch, dass, wenn der Fehler in $-\log \psi$ Δ ist, so ist der Fehler in $-\log f_H$ $-\Delta$. Die Fehler in diesen beiden Grössen sind also gleich gross aber von entgegengesetztem Vorzeichen. Daraus folgt, dass $-\log \varphi = -\log \psi - \log f_H$ unabhängig von den Grössen der genannten Fehler ist. Sowohl $-\log \psi$ wie $-\log \varphi$ haben Fehler, die auf der Unsicherheit in $-\log K_a$ beruhen. Diese Fehler sind aber unabhängig von der Art des Elektrolyten und seiner Konzentration.

Wir haben auch die Formeln zusammengestellt, die die Variation von $-\log K_{ac}$ und $-\log K_c$ mit der Ionenkonzentration in dem untersuchten Konzentrationsgebiet geben. Sie werden leicht erhalten, wenn man zu $-\log K_a$ $\log \psi$ bzw. $\log \varphi$ addiert. Man findet:

$$-\log K_{ac} = 4{\cdot}761 - 0{\cdot}2787\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} + 0{\cdot}0273\,C_{\text{Ion}} \quad (\text{in } NaCl). \qquad (25\text{a})$$

$$-\log K_{ac} = 4{\cdot}761 - 0{\cdot}2794\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} + 0{\cdot}1072\,C_{\text{Ion}} \quad (\text{in } KCl). \qquad (25\text{b})$$

$$-\log K_{ac} = 4{\cdot}761 - 0{\cdot}3591\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} - 0{\cdot}0143\,C_{\text{Ion}} \quad (\text{in } SrCl_2). \qquad (25\text{c})$$

$$-\log K_{ac} = 4{\cdot}761 - 0{\cdot}339\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} - 0{\cdot}019\,C_{\text{Ion}} \quad (\text{in } BaCl_2). \qquad (25\text{d})$$

$$-\log K_c = 4{\cdot}764 - 0{\cdot}4691\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} + 0{\cdot}2242\,C_{\text{Ion}} + 0{\cdot}0078\,C_{\text{Ion}}^2 \; (\text{in } NaCl). \qquad (26\text{a})$$

$$-\log K_c = 4{\cdot}764 - 0{\cdot}4720\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} + 0{\cdot}2632\,C_{\text{Ion}} + 0{\cdot}0024\,C_{\text{Ion}}^2 \; (\text{in } KCl). \qquad (26\text{b})$$

$$-\log K_c = 4{\cdot}761 - 0{\cdot}590\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} + 0{\cdot}196\,C_{\text{Ion}} \quad (\text{in } SrCl_2). \qquad (26\text{c})$$

$$-\log K_c = 4{\cdot}761 - 0{\cdot}569\sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} + 0{\cdot}202\,C_{\text{Ion}} \quad (\text{in } BaCl_2). \qquad (26\text{d})$$

Bestimmung von $-\log f_B$ und $-\log f_H f_B$.

21. Um $-\log f_B$ und $-\log f_H f_B$ berechnen zu können, müssen wir den Aktivitätskoeffizienten der Essigsäuremoleküle (f_{HB}) kennen. Wir können da diese Grössen aus $-\log \psi$ oder $-\log \varphi$ berechnen. Den Aktivitätskoeffizienten der Essigsäuremoleküle in den hier in Frage kommenden Chloridlösungen hat der eine von uns[1]) durch Verteilungsversuche an der Säure zwischen Salzlösung und einer damit nicht oder beschränkt mischbaren Phase, Äthyläther, Benzol und Amylalkohol bestimmt. Die Versuchsfehler sind, wie leicht verständlich, gross. Die erhaltenen Aktivitätskoeffizienten sind, wie schon damals erwähnt wurde, nicht nur Ausdrücke für die Einwirkung des Salzes auf die Aktivität der Essigsäuremoleküle. Dazu kommt noch eine Wirkung davon, dass die Salze die gegenseitigen Löslichkeiten der Lösungsmittel ändern. Durch eine spätere nicht veröffentlichte ver-

[1]) E. Larsson, Svensk kem. Tidskr. 41, 130. 1929.

gleichende Untersuchung über die Aktivitätskoeffizienten schwerlöslicher Säuren, die durch Verteilung erhalten wurden, und diejenigen, die aus Löslichkeitsuntersuchungen gefunden sind, ist E. Larsson zu dem Schluss gekommen, dass die Verteilungsmethode unbrauchbare Resultate geben kann, wenn die Salzkonzentration höher als 1 norm. ist. Mit Rücksicht darauf und unter Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient der Essigsäuremoleküle in der Abhängigkeit von der Salzkonzentration nach der Formel

$$\log f_{HB} = \gamma C_{\mathrm{Ion}} \tag{27}$$

berechnet werden kann, haben wir die Werte für γ aus den Bestimmungen bei Salzkonzentrationen gleich und niedriger als 1 norm. ermittelt. Als wahrscheinlichste Werte für γ haben wir gesetzt:

$$\text{in } NaCl\colon\ \gamma = 0{\cdot}07, \quad \text{in } KCl\colon\ \gamma = 0{\cdot}03,$$
$$\text{in } SrCl_2\colon\ \gamma = 0{\cdot}08, \quad \text{in } BaCl_2\colon\ \gamma = 0{\cdot}06.$$

Diese Konstanten dürfen auf etwa 0·01 genau sein. Wir wollen annehmen, dass (27) mit den erwähnten Konstanten bis in die höchsten von uns verwendeten Salzkonzentrationen anwendbar ist. Hiermit folgt auch, dass $\log f_{HB}$ in 3 norm. Lösung mit einer Ungenauigkeit von 0·03 behaftet sein kann. Mit (27) und (23) finden wir für Konzentrationen oberhalb 0·1 die folgenden Werte für $-\log f_B$:

$$-\log f_B = 0{\cdot}28\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}10\, C_{\mathrm{Ion}} \text{ (in } NaCl). \tag{28a}$$
$$-\log f_B = 0{\cdot}28\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}14\, C_{\mathrm{Ion}} \text{ (in } KCl). \tag{28b}$$
$$-\log f_B = 0{\cdot}36\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}07\, C_{\mathrm{Ion}} \text{ (in } SrCl_2). \tag{28c}$$
$$-\log f_B = 0{\cdot}34\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}04\, C_{\mathrm{Ion}} \text{ (in } BaCl_2). \tag{28d}$$

Die Anzahl Dezimalstellen sind zu zwei abgekürzt, da $\log f_{HB}$ unsicher ist. Durch Addition von $-\log f_{HB}$ zu $-\log \varphi$ erhalten wir $-\log f_H f_B$. Diese Funktion ist wie $-\log \varphi$ unabhängig von Unsicherheiten in Flüssigkeitspotentialen und Salzfehlern. Wir erhalten dafür annähernd:

$$-\log f_H f_B = 0{\cdot}47\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}29\, C_{\mathrm{Ion}} - 0{\cdot}008\, C_{\mathrm{Ion}}^2 \text{ (in } NaCl). \tag{29a}$$
$$-\log f_H f_B = 0{\cdot}47\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}29\, C_{\mathrm{Ion}} - 0{\cdot}002\, C_{\mathrm{Ion}}^2 \text{ (in } KCl). \tag{29b}$$
$$-\log f_H f_B = 0{\cdot}59\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}28\, C_{\mathrm{Ion}} \text{ (in } SrCl_2). \tag{29c}$$
$$-\log f_H f_B = 0{\cdot}57\sqrt[3]{C_{\mathrm{Ion}}} - 0{\cdot}26\, C_{\mathrm{Ion}} \text{ (in } BaCl_2). \tag{29d}$$

Vergleich mit älteren Untersuchungen.

22. Unter den älteren Arbeiten über die Dissoziation der Essigsäure in Salzlösungen sind es besonders zwei Gruppen, die hier erwähnt

werden sollen. Die eine Gruppe ist von den kinetischen Arbeiten gebildet, die von H. M. Dawson und seinen Mitarbeitern ausgeführt worden sind; die andere Gruppe enthält Arbeiten von H. S. Harned und seinen Schülern.

Dawson und seine Mitarbeiter[1]) bestimmen die Geschwindigkeit einer langsamen Reaktion (die Reaktion zwischen Jod und Aceton oder die Hydrolyse des Äthylacetats) in der Salzlösung, teils in Gegenwart von Chlorwasserstoff, teils in Gegenwart von Essigsäure. Daraus können sie die Konzentrationsdissoziationskonstante der Essigsäure in der Salzlösung berechnen. Die Bestimmungen wurden bei 25° C ausgeführt. Für einige Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen von den uns am meisten interessierenden Konzentrationen haben wir die Tabellen 19 und 20 zusammengestellt. In diesen Tabellen haben wir die durch graphische Interpolation erhaltenen $-\log K_c$-Werte der Essigsäure nach Dawson, Key und Lawson zusammen mit unseren Werten tabuliert. In jeder Versuchsreihe sind die Differenzen zwischen den $-\log K_c$-Werten von Dawson und von uns nahe konstant. Sie sind bei den Kaliumchloridlösungen etwa doppelt so gross wie bei den Natriumchloridlösungen. Unsere elektrometrischen Messungen halten wir für allzu genau, um für diese Differenzen verantwortlich zu sein. Die kinetischen Bestimmungen können wohl nicht so genau wie die elektrometrischen ausgeführt werden, die konstanten Differenzen deuten aber daraufhin, dass wir ihre Ursache in der theoretischen Behandlung des Versuchsmaterials von Dawson zu suchen haben. Es ist besonders an die Bedeutung der undissoziierten Moleküle für die Reaktionsgeschwindigkeit zu denken. Dass Dawson seine Messungen bei 25° C und wir unsere bei 18° C ausgeführt haben, bedeutet sehr wenig. Dies geht aus einer Arbeit von H. S. Harned und G. Murphy[2]) hervor.

Tabelle 19.

$-\log K_c$ für Essigsäure in Natriumchloridlösungen.

c_{NaCl}	0·1	0·2	0·5	1·0	2·0	3·0
$-\log K_c$ nach Dawson, Key und Lawson	4·60	4·56	4·54	4·56	4·70	4·86
$-\log K_c$ nach dieser Arbeit	4·57	4·53	4·51	4·53	4·65	4·83
Differenz	0·03	0·03	0·03	0·03	0·05	0·03

[1]) H. M. Dawson und A. Key, J. chem. Soc. London **1928**, 1239. H. M. Dawson und W. Lawson, J. chem. Soc. London **1929**, 393, 1217. [2]) H. S. Harned und G. Murphy, J. Am. chem. Soc. **53**, 8. 1931.

Tabelle 20.
$-\log K_c$ für Essigsäure in Kaliumchloridlösungen.

c_{KCl}	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
$-\log K_c$ nach Dawson und Key	4·63	4·60	4·59	4·62	4·69	4·77	4·86	4·94
$-\log K_c$ nach dieser Arbeit	4·57	4·54	4·52	4·56	4·63	4·71	4·80	4·90
Differenz	0·06	0·06	0·07	0·06	0·06	0·06	0·06	0·04

23. Harned und seine Mitarbeiter[1]) massen die EMK der Ketten von Typus

$$H_2 \left| \begin{matrix} 0\cdot01 \text{ norm. } HCl \\ x \text{ norm. Chlorid} \end{matrix} \right| AgCl \,|\, Ag$$

$$H_2 \left| \begin{matrix} \text{Essigsäure} \\ x \text{ norm. Chlorid} \end{matrix} \right| AgCl \,|\, Ag\,.$$

Damit hatten sie die erforderlichen Daten für die Berechnung der Konzentrationsdissoziationskonstante der Essigsäure in der betreffenden Salzlösung erhalten. Sie arbeiteten mit Lösungen, die mindestens 0·1 norm. bezüglich Essigsäure waren. Durch ein graphisches Extrapolationsverfahren wurde für die Einwirkung dieser hohen Säurekonzentration auf die Dissoziationskonstante korrigiert. Die Tabellen 21 und 22 enthalten die Werte für $-\log K_c$, berechnet nach den Angaben von Harned und Murphy, im Vergleich mit unseren eigenen Werten. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen könnte wohl besser sein. Jedoch muss man bedenken, dass die Messungen von Harned und Murphy an ungepufferten Lösungen ausgeführt worden sind, so dass kleine Verunreinigungen besonders in den Salzen von saurer oder basischer Natur eine Rolle spielen können. Weiter haben die Verfasser Schwierigkeiten damit gehabt, gute Messungen mit der Wasserstoffelektrode in Essigsäurelösungen mit wenig Salz zu erhalten. Sonst hat die Harnedsche Messungsweise den grossen Vorteil vor der unserigen, dass keine Ketten mit Flüssigkeitspotentialen vorkommen. Eine Verbesserung wäre, die ungepufferten Lösungen gegen gepufferte zu vertauschen. Wir hoffen bald einige solche Messungen ausführen zu können. Ein Vergleich unserer Messungen mit denjenigen von Harned und Robinson in Bariumchloridlösungen gibt in grossen Zügen dasselbe Resultat wie der Vergleich zwischen den Messungen in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen.

[1]) H. S. Harned und R. A. Robinson, J. Am. chem. Soc. **50**, 3157. 1928. H. S. Harned und B. B. Owen, J. Am. chem. Soc. **52**, 5079. 1930. H. S. Harned und G. Murphy, J. Am. chem. Soc. **53**, 8. 1931.

Tabelle 21.

$-\log K_c$ für Essigsäure in Natriumchloridlösungen.

c_{NaCl} (Mol/1000 g H_2O)	0·05	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	3·0
$-\log K_c$[1]) nach Harned und Murphy	4·55	4·53	4·51	4·48	4·52	4·59	4·67	4·83
$-\log K_c$ nach dieser Arbeit	4·60	4·57	4·54	4·51	4·53	4·58	4·64	4·80
Differenz	– 0·05	– 0·04	– 0·03	– 0·03	– 0·01	+ 0·01	+ 0·03	+ 0·03

Tabelle 22.

$-\log K_c$ für Essigsäure in Kaliumchloridlösungen.

c_{KCl} (Mol/1000 g H_2O)	0·05	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	3·0
$-\log K_c$[1]) nach Harned und Murphy	4·57	4·56	4·54	4·53	4·57	4·63	4·72	4·87
$-\log K_c$ nach dieser Arbeit	4·60	4·57	4·54	4·52	4·56	4·62	4·69	4·85
Differenz	– 0·03	– 0·01	± 0·00	+ 0·01	+ 0·01	+ 0·01	+ 0·03	+ 0·02

Zusammenfassung.

1. Es wurden zuerst aus den Potentialen von Chinhydronelektroden in 0·01 norm. Salzsäure in Gegenwart von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid die Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoffionen in diesen Salzlösungen ermittelt. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit denjenigen überein, die N. Bjerrum und A. Unmack für Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen durch Messungen mit der gewöhnlichen Wasserstoffelektrode erhalten haben. Die Versuchstemperatur war 18° C.

2. Aus Messungen der Potentiale der Chinhydronelektrode in verdünnten Natriumacetat - Essigsäurelösungen in Gegenwart der genannten vier Chloriden wurden die Konstanten

$$-\log K_{ac} = -\log \frac{a_H c_B}{c_{HB}} \qquad -\log K_c = -\log \frac{c_H c_B}{c_{HB}}$$

berechnet. a_X bedeutet die Aktivität eines Stoffes X, c_X ist seine Konzentration in Mol pro Liter. H und B sind die Ionen der Essigsäure HB.

3. Unter der Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient des Acetations in Lösungen mit einer Ionenkonzentration gleich oder kleiner als

[1]) Mit Mol/Liter Lösung als Konzentrationseinheit.

0·01 Mol pro Liter nach der einfachen Debye-Hückel-Formel berechnet werden kann und dass f_{HB} in so verdünnten Lösungen gleich Eins gesetzt werden kann, wurde die Konstante

$$-\log K_a = -\log \frac{a_H a_B}{a_{HB}}$$

ermittelt.

4. Aus den erhaltenen Dissoziationsfunktionen wurden nun die Aktivitätsfunktionen

$$-\log \psi = -\log \frac{f_B}{f_{HB}} \quad \text{und} \quad -\log \varphi = -\log \frac{f_H f_B}{f_{HB}}$$

berechnet. f_H, f_B bzw. f_{HB} sind die Aktivitätskoeffizienten von H, B bzw. HB. Die Variation dieser beiden Aktivitätsfunktionen mit der Art und der Konzentration des Salzes wurde graphisch gezeigt. Bedeutungsvoll ist das Studium von $-\log \varphi$, da diese Funktion die einzige ist, die physikalische Realität hat. $-\log \varphi$ nimmt bei Salzzusatz zu, bis die Salzkonzentration etwa 0·5 mol. wird. Höhere Salzkonzentrationen verursachen, dass $-\log \varphi$ wieder abnimmt. Eine Zunahme von $-\log \varphi$ bedeutet, dass die klassische Dissoziationskonstante der Säure wächst. Die Säure wird somit stärker. Wenn wir $-\log \varphi$ in den verschiedenen Salzlösungen bei derselben Salzmolarität vergleichen, finden wir, dass $-\log \varphi$ in der Reihe

$$SrCl_2 > BaCl_2 \gg NaCl > KCl$$

abnimmt.

5. Durch Kombination der erhaltenen Werte für $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ mit aus Verteilungsmessungen bestimmten f_{HB}-Werten wurden schliesslich $-\log f_B$ und $-\log f_H f_B$ in den verschiedenen Salzlösungen berechnet.

6. Für alle Dissoziationsfunktionen und Aktivitätsfunktionen wurden Formeln aufgestellt, die ihre Variation mit der Salzkonzentration zeigten.

Lund, Chemisches Institut der Universität, anorganische Abteilung.
Juli 1931.

Die elektrolytische Dissoziation von Säuren in Salzlösungen.

II. Die Dissoziationskonstanten einiger Fettsäuren und die Aktivitätsverhältnisse ihrer Ionen in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen.

Von

Erik Larsson und Birger Adell.

(Eingegangen am 18. 8. 31.)

Etwa in derselben Weise wie wir es in der vorhergehenden Untersuchung an Essigsäure getan haben, werden hier die vollständigen und unvollständigen Dissoziationskonstanten K_a und K_{ac} und die Konzentrationsdissoziationskonstante K_c nebst den beiden Aktivitätsfunktionen

$$-\log \psi = -\log \frac{f_B}{f_{HB}} \quad \text{und} \quad -\log \varphi = -\log \frac{f_H f_B}{f_{HB}}$$

in bis 3 norm. Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen für die normalen Fettsäuren mit weniger als acht Kohlenstoffatomen und für die Isobutter-, Trimethylessig- und Isocapronsäuren studiert. Da f_{HB} für diese Säuren in den genannten Salzlösungen unbekannt ist, können $-\log f_H f_B$ und $-\log f_B$ nicht wie bei Essigsäure ermittelt werden.

1. In der vorangehenden Arbeit haben wir die Einwirkung von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Strontiumchlorid und Bariumchlorid auf die Konzentrationsdissoziationskonstante der Essigsäure studiert. Die Werte für die Aktivitätsfunktionen

$$-\log \psi = -\log \frac{f_B}{f_{HB}}, \quad -\log \varphi = -\log \frac{f_H f_B}{f_{HB}}, \quad -\log f_B \quad \text{und} \quad -\log f_H f_B$$

wurden aus den Messungen berechnet. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, die Verhältnisse anderer Säuren zu untersuchen. Wir würden da finden, inwieweit die Konstitution der Säuren eine Bedeutung für die Einwirkung der Salze auf die Konzentrationsdissoziationskonstanten und die Aktivitätsfunktionen haben könnte. Wir haben jedoch die Untersuchung auf Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen beschränkt. Wir untersuchten zuerst die Homologen der Essigsäure. Es wurden nicht alle möglichen Säuren dieser Reihe untersucht, sondern nur diejenigen, die leicht zu reinigen waren und deren Anschaffung keine Schwierigkeiten boten. Wir wussten ja nichts davon, wie die Verhältnisse lagen. Nach diesen Gesichtspunkten wurden in erster Hand die normalen Fettsäuren mit weniger als acht Kohlenstoffatomen gewählt. Ausserdem wurden noch drei Säuren

mit verzweigten Kohlenstoffketten untersucht. Es waren die Isobuttersäure, Trimethylessigsäure und Isocapronsäure. Über das Resultat dieser Untersuchung werden wir im folgenden berichten. Wir haben nicht $-\log f_H f_B$ und $-\log f_B$ dieser Säuren bestimmt, da die dafür erforderlichen f_{HB}-Werte unbekannt sind.

2. Die untersuchten Säuren haben wir teils selbst dargestellt, teils von der Firma Kahlbaum eingekauft. Die Mehrzahl der Säuren wurden durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Für alle Säuren, ausser Ameisensäure, wurden die Äquivalentgewichte durch Titration mit kohlensäurefreier Natronlauge bestimmt. Soweit nicht im folgenden besonders bemerkt wird, waren die Unterschiede zwischen den gefundenen und den berechneten Äquivalentgewichten kleiner als 0·2%. Ausser den Äquivalentgewichten wurden keine anderen für die Säuren charakteristischen Grössen bestimmt, wenn man die Beobachtung der Siedepunkte während der Destillationen auslässt. Trotz guten Werten für Äquivalentgewichte und Siedetemperaturen kann man bei Säuren dieser Art nicht sicher sein, dass sie einheitlich sind. Die Möglichkeit ist immer vorhanden, dass kleine Mengen isomerer und homologer Säuren beigemischt sein können. Dies kann aber nur eine Einwirkung auf die absoluten Grössen von $-\log K_a$, $-\log K_{ac}$ und $-\log K_c$ haben. Die uns am meisten interessierenden Grössen $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ werden davon nicht berührt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Werte für diese zwei Grössen nur wenig von der Konstitution der Säure abhängt. Unter solchen Umständen muss die Konzentration der verunreinigenden Säure hoch sein, um eine merkliche Einwirkung auf $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ hervorrufen zu können.

3. Die Untersuchung wurde im grossen und ganzen wie bei Essigsäure ausgeführt. In einigen Punkten wurden jedoch einige Änderungen gemacht. Es wurden von Natriumchlorid und Kaliumchlorid sowohl Kahlbaum- wie Merck-Präparate („zur Analyse“) verwendet. Ein Unterschied zwischen denselben wurde nie beobachtet. Für die Darstellung wurden aus technischen Gründen Stammlösungen von den Säuren verwendet, die nicht immer analog mit der Stammlösung bei der Essigsäure zusammengesetzt waren. Es wurde so mitunter eine Lösung des Natriumsalzes der Säure, mitunter eine reine Säurelösung verwendet. Im folgenden wird bei jeder Säure angegeben werden, welche Stammlösung verwendet wurde. Die Natriumsalzlösung wurde bei Ameisensäure aus dem Salz selbst, bei den anderen Säuren aus

den Säuren und kohlensäurefreier Natronlauge in berechneten Mengen dargestellt. Bei der Darstellung der Chloridlösungen wurde eine bekannte Menge dieser Salzlösungen zusammen mit 0·1 norm. Salzsäure in die benutzten Kolben einpipettiert. Wenn eine reine Säurelösung Stammlösung war, wurde in derselben Weise verfahren. Jedoch wurde eine 0·1 norm. Natronlauge statt Salzsäure verwendet.

Die Werte für $-\log K_a$ wurden aus $-\log K_{ac}$ in der Lösung von einer Ionennormalität etwa 0·01 berechnet, indem $-\log \psi = 0{\cdot}5 \sqrt{\mu}$ angenommen wurde. Diese Lösung steht in den Tabellen immer unter den Messungen an Natriumchloridlösungen. Bei Ameisensäure wurde $-\log K_a$ auch aus Messungen an einigen verdünnteren Lösungen hergeleitet.

Ameisensäure (Tabelle 1, 2 und 3).

4. Die meisten Bestimmungen mit dieser Säure wurden mit Hilfe von Natriumformiat (Kahlbaum, „zur Analyse") ausgeführt. Es wurde eine Lösung von diesem Salz mit der Konzentration etwa 0·2 norm. dargestellt. Die Salzkonzentration wurde genau durch Bestimmung des Natriumgehalts ermittelt. Aus dieser Stammlösung wurden die zu messenden Lösungen wie beschrieben dargestellt. Ausserdem wurden in zwei Versuchen, den beiden letzten der Tabelle 1, partiell neutralisierte Ameisensäurelösungen verwendet, die aus Ameisensäure (Kahlbaum, „zur Analyse") dargestellt worden waren. Die Tabelle 1 enthält die Bestimmungen, auf welche die Berechnungen von $-\log K_a$ gegründet wurden. Die letzte Spalte dieser Tabelle enthält die Werte für $-\log K_a$ berechnet aus $-\log K_{ac}$ mit $-\log \frac{f_B}{f_{HB}} = 0{\cdot}5 \sqrt{\mu}$. Bei $\mu \leqq 0{\cdot}023$ sind die so erhaltenen $-\log K_a$-Werte von der Ionenkonzentration unabhängig. Als Mittel verwenden wir $-\log K_a = 3{\cdot}747$.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die Messungen an Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei Konzentrationen von 0·1 norm. und höher. Alle Kaliumchloridlösungen enthalten etwa 0·005 Mol Natriumchlorid pro Liter. Dies spielt indessen keine Rolle; jedoch muss man diese Konzentration in die gesamte Ionenkonzentration einrechnen.

F. Auerbach und E. Smolczyk[1]) geben an, dass die Verwendung der Chinhydronelektrode in Ameisensäurelösungen unmöglich ist. Teils werden die Lösungen bei Chinhydronzusatz braun gefärbt, teils werden die Potentiale nicht konstant. Diese Widerwärtigkeiten haben wir bei unseren Messungen nicht beobachtet.

---

[1]) F. Auerbach und E. Smolczyk, Z. physikal. Ch. **110**, 105. 1924.

Tabelle 1. Ameisensäure in verdünnten Lösungen.

x norm. $NaB + y$ norm. $HB + z$ norm. $NaCl$.

x	y	z	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log K_a$
0·04546	0·04546	0·04546	0·0912	241·4	0·2	0·4	242·0	3·640	3·634	(3·785)
0·02273	0·02273	0·02273	0·0457	240·3	0·1	0·6	241·0	3·657	3·647	(3·754)
0·01137	0·01137	0·01137	0·0230	238·4	0·1	0·7	239·2	3·688	3·671	3·747
0·00456	0·00456	0·00456	0·00932	235·5	0·0	0·9	236·4	3·737	3·699	3·747
0·00422	0·00488	0·00488	0·00933	238·8	0·0	0·9	239·7	3·679	3·699	3·747
0·0497	0·0497	0·0000	0·0499	239·0	0·1	0·8	239·9	3·676	3·672	(3·784)
0·00500	0·00500	0·0000	0·00519	235·1	0·0	1·0	236·1	3·742	3·709	3·745
										Mittel: 3·747

Tabelle 2. Ameisensäure in Natriumchloridlösungen.

0·00422 norm. $NaB +$ 0·00488 norm. $HB +$ 0·00488 norm. $NaCl + x$ norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·00933	238·8	0·0	0·9	239·7	3·679	3·699	—	—	—
0·1	0·109	244·2	0·3	0·0	244·5	3·596	3·602	0·145	3·536	0·211
0·2	0·209	246·2	0·5	— 0·6	246·1	3·569	3·570	0·177	3·502	0·245
0·5	0·509	249·2	1·3	— 1·6	248·9	3·520	3·518	0·229	3·471	0·276
1·0	1·01	252·0	2·7	— 2·9	251·8	3·470	3·472	0·275	3·491	0·256
1·5	1·51	253·6	4·2	— 3·7	254·1	3·430	3·436	0·311	3·536	0·211
2·0	2·01	254·8	5·8	— 4·3	256·3	3·392	3·405	0·342	3·595	0·152
2·5	2·51	255·4	7·3	— 4·8	257·9	3·364	3·385	0·362	3·673	0·074
3·0	3·01	255·0	8·9	— 5·2	258·7	3·350	3·379	0·368	3·771	— 0·024

Tabelle 3. Ameisensäure in Kaliumchloridlösungen.

0·00422 norm. $NaB +$ 0·00488 norm. $HB +$ 0·00488 norm. $NaCl + x$ norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·109	243·0	0·2	0·5	243·7	3·610	3·618	0·129	3·546	0·201
0·2	0·209	244·3	0·5	0·4	245·2	3·584	3·588	0·159	3·509	0·238
0·5	0·509	244·8	1·3	0·3	246·4	3·563	3·565	0·182	3·494	0·253
1·0	1·01	244·2	2·6	0·2	247·0	3·553	3·559	0·188	3·529	0·218
1·5	1·51	243·1	3·8	0·1	247·0	3·553	3·564	0·183	3·588	0·159
2·0	2·01	241·0	5·0	0·1	246·1	3·569	3·590	0·157	3·673	0·074
2·5	2·51	239·2	6·2	0·0	245·4	3·581	3·607	0·140	3·756	— 0·009
3·0	3·01	237·3	7·1	0·0	244·4	3·598	3·632	0·115	3·849	— 0·102

Propionsäure (Tabelle 4 und 5).

5. Die verwendete Propionsäure war von Kahlbaum bezogen. Sie wurde vor der Verwendung durch Destillation gereinigt. Als Stammlösung wurde eine 0·2 mol. Lösung der Säure dargestellt. Für $-\log K_a$ wurde der Wert 4·878 verwendet.

Tabelle 4. Propionsäure in Natriumchloridlösungen.

0·01020 norm. NaB + 0·01020 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0102	172·4	0·0	1·0	173·4	4·828	4·828	—	—	—
0·1	0·110	178·5	0·3	− 0·1	178·7	4·737	4·736	0·142	4·670	0·208
0·2	0·210	180·3	0·5	− 0·6	180·2	4·711	4·710	0·168	4·641	0·237
0·5	0·510	183·1	1·3	− 1·6	182·8	4·666	4·665	0·213	4·618	0·260
1·0	1·01	185·2	2·7	− 2·9	185·0	4·627	4·627	0·251	4·645	0·233
1·5	1·51	186·2	4·2	− 3·7	186·7	4·598	4·597	0·281	4·697	0·181
2·0	2·01	186·7	5·8	− 4·3	188·2	4·572	4·571	0·307	4·761	0·117
3·0	3·01	185·9	8·9	− 5·2	189·6	4·548	4·547	0·331	4·939	− 0·061

Tabelle 5. Propionsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01020 norm. NaB + 0·01020 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	177·1	0·2	0·5	177·8	4·752	4·751	0·127	4·679	0·199
0·2	0·210	178·2	0·5	0·4	179·1	4·730	4·729	0·149	4·650	0·228
0·5	0·510	178·8	1·3	0·3	180·4	4·707	4·706	0·172	4·635	0·243
1·0	1·01	177·9	2·6	0·2	180·7	4·702	4·701	0·177	4·671	0·207
1·5	1·51	176·1	3·8	0·1	180·0	4·714	4·713	0·165	4·736	0·142
2·0	2·01	173·7	5·0	0·1	178·8	4·735	4·734	0·144	4·817	0·061
2·5	2·51	171·2	6·2	0·1	177·4	4·759	4·758	0·120	4·906	− 0·028

n-Buttersäure (Tabelle 6 und 7).

6. Zur Verwendung kam eine Buttersäure (normal, synth. „Kahlbaum"), die durch Destillation weiter gereinigt war. Die Stammlösung war 0·2 norm. bezüglich Säure. $-\log K_a$ wurde gleich 4·816 gesetzt.

Tabelle 6. *n*-Buttersäure in Natriumchloridlösungen.

0·01000 norm. NaB + 0·01066 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0100	177·5	0·0	1·0	178·5	4·740	4·766	—	—	—
0·1	0·110	183·4	0·3	− 0·1	183·6	4·652	4·678	0·138	4·611	0·205
0·2	0·210	185·5	0·5	− 0·6	185·4	4·620	4·647	0·169	4·577	0·239
0·5	0·510	188·4	1·3	− 1·6	188·1	4·574	4·600	0·216	4·552	0·264
1·0	1·01	190·3	2·7	− 2·9	190·1	4·539	4·565	0·251	4·584	0·232
1·5	1·51	191·5	4·2	− 3·7	192·0	4·506	4·532	0·284	4.632	0·184
2·0	2·01	191·6	5·8	− 4·3	193·1	4·487	4·513	0·303	4·703	0·113
2·5	2·51	192·0	7·3	− 4·8	194·5	4·463	4·489	0·327	4·777	0·039
3·0	3·01	191·2	8·9	− 5·2	194·9	4·456	4·482	0·334	4·874	− 0·058

Tabelle 7. *n*-Buttersäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01000 norm. NaB + 0·01066 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	182·1	0·2	0·5	182·8	4·666	4·692	0·124	4·619	0·197
0·2	0·210	183·3	0·5	0·4	184·2	4·641	4·667	0·149	4·588	0·228
0·5	0·510	184·1	1·3	0·3	185·7	4·615	4·641	0·175	4·570	0·246
1·0	1·01	183·1	2·6	0·2	185·9	4·612	4·638	0·178	4·608	0·208
1·5	1·51	181·0	3·8	0·1	184·9	4·629	4·655	0·161	4·678	0·138
2·0	2·01	178·9	5·0	0·1	184·0	4·645	4·671	0·145	4·754	0·062
2·5	2·51	176·9	6·2	0·0	183·1	4·660	4·686	0·130	4·834	−0·018
3·0	3·01	173·9	7·1	0·0	181·0	4·697	4·723	0·093	4·939	−0·123

Isobuttersäure (Tabelle 8 und 9).

7. Für eine andere Arbeit hatte der eine von uns (Larsson) eine grössere Menge Isobutyrylchlorid aus Isobuttersäure und Phosphorpentachlorid dargestellt und gereinigt. Da das Chlorid nicht für die beabsichtigte Untersuchung Verwendung fand, wurde es wieder durch Hydrolyse in Isobuttersäure übergeführt. Die so erhaltene Säure wurde durch mehrmalige Destillation gereinigt. Die Stammlösung war 0·2 mol. bezüglich Säure. $-\log K_a = 4·843$.

Tabelle 8. Isobuttersäure in Natriumchloridlösungen.

0·01000 norm. NaB + 0·01000 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0100	174·4	0·0	1·0	175·4	4·794	4·793	—	—	—
0·1	0·110	180·5	0·3	−0·1	180·7	4·702	4·701	0·142	4·635	0·208
0·2	0·210	182·5	0·5	−0·6	182·4	4·672	4·672	0·171	4·603	0·240
0·5	0·510	185·3	1·3	−1·6	185·0	4·627	4·627	0·216	4·580	0·263
1·0	1·01	187·9	2·7	−2·9	187·7	4·581	4·580	0·263	4·599	0·244
1·5	1·51	189·0	4·2	−3·7	189·5	4·549	4·549	0·294	4·649	0·194
2·0	2·01	189·5	5·8	−4·3	191·0	4·523	4·523	0·320	4·713	0·130
3·0	3·01	189·5	8·9	−5·2	193·2	4·485	4·484	0·359	4·876	−0·033

Tabelle 9. Isobuttersäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01000 norm. NaB + 0·01000 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	178·8	0·2	0·5	179·5	4·723	4·722	0·121	4·650	0·193
0·2	0·210	180·4	0·5	0·4	181·3	4·692	4·691	0·152	4·612	0·231
0·5	0·510	181·0	1·3	0·3	182·6	4·669	4·668	0·175	4·597	0·246
1·0	1·01	180·4	2·6	0·2	183·2	4·659	4·658	0·185	4·628	0·215
1·5	1·51	179·1	3·8	0·1	183·0	4·662	4·661	0·182	4·684	0·159
2·0	2·01	177·2	5·0	0·1	182·3	4·674	4·673	0·170	4·756	0·087
2·5	2·51	175·0	6·2	0·0	181·2	4·693	4·692	0·151	4·840	0·003
3·0	3·01	172·3	7·1	0·0	179·4	4·724	4·724	0·119	4·940	−0·097

n-Valeriansäure (Tabelle 10 und 11).

8. Für die Darstellung der n-Valeriansäure wurde zuerst Propylmalonsäureäthylester aus n-Propylbromid und Natriummalonsäureäthylester dargestellt. Dieser Ester wurde mit alkoholischem Kali verseift. Nach Zusatz von Schwefelsäure in Überschuss wurde die Propylmalonsäure mit Äther extrahiert. Diese Säure wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei die Valeriansäure überdestillierte. Diese Säure wurde dann durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Trotz mehreren Destillationen gelang es uns leider nicht, ein kleineres Äquivalentgewicht als 103·1 (ber. 102·1) zu erhalten. Die zu messenden Lösungen wurden mittels einer Stammlösung dargestellt, die 0·1 mol. bezüglich Säure war. $-\log K_a = 4·821$.

Tabelle 10. n-Valeriansäure in Natriumchloridlösungen.
0·01121 norm. NaB + 0·01121 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0112	175·8	0·0	1·0	176·8	4·770	4·768	—	—	—
0·1	0·111	181·3	0·3	−0·1	181·5	4·688	4·686	0·135	4·621	0·200
0·2	0·211	183·3	0·5	−0·6	183·2	4·659	4·657	0·164	4·588	0·233
0·5	0·511	186·3	1·3	−1·6	186·0	4·610	4·608	0·213	4·562	0·259
1·0	1·01	188·5	2·7	−2·9	188·3	4·570	4·569	0·252	4·588	0·233
1·5	1·51	189·9	4·2	−3·7	190·4	4·534	4·532	0·289	4·632	0·189
2·0	2·01	189·9	5·8	−4·3	191·4	4·516	4·515	0·306	4·705	0·116
2·5	2·51	189·7	7·3	−4·8	192·2	4·503	4·501	0·320	4·789	0·032
3·0	3·01	189·3	8·9	−5·2	193·0	4·489	4·487	0·334	4·879	−0·058

Tabelle 11. n-Valeriansäure in Kaliumchloridlösungen.
0·01121 norm. NaB + 0·01121 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·111	180·2	0·2	0·5	180·9	4·698	4·697	0·124	4·625	0·196
0·2	0·211	181·4	0·5	0·4	182·3	4·674	4·673	0·148	4·594	0·227
0·5	0·511	182·0	1·3	0·3	183·6	4·652	4·650	0·171	4·579	0·242
1·0	1·01	181·4	2·6	0·2	184·2	4·641	4·640	0·181	4·610	0·211
1·5	1·51	179·7	3·8	0·1	183·6	4·652	4·650	0·171	4·673	0·148
2·0	2·01	177·3	5·0	0·1	182·4	4·672	4·671	0·150	4·754	0·067
2·5	2·51	175·0	6·2	0·0	181·2	4·693	4·692	0·129	4·840	−0·019
3·0	3·01	172·4	7·1	0·0	179·5	4·723	4·721	0·100	4·937	−0·116

Trimethylessigsäure (Tabelle 12 und 13).

9. Von Trimethylessigsäure wurde ein kristallisiertes Präparat von Kahlbaum verwendet. Da die Säure das richtige Äquivalentgewicht (gef. 102·2, ber. 102·1) hatte, wurde sie ohne weiteres benutzt.

Als Stammlösung wurde eine 0·1 norm. Lösung der Säure verwendet. Die Messungen gaben $-\log K_a = 5·026$.

Tabelle 12. Trimethylessigsäure in Natriumchloridlösungen.

0·01026 norm. NaB + 0·01026 norm. HB + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0103	163·9	0·0	1·0	164·9	4·976	4·975	—	—	—
0·1	0·110	169·9	0·3	− 0·1	170·1	4·886	4·885	0·141	4·819	0·207
0·2	0·210	171·8	0·5	− 0·6	171·7	4·858	4·857	0·169	4·788	0·238
0·5	0·510	175·5	1·3	− 1·6	175·2	4·797	4·796	0·230	4·750	0·276
1·0	1·01	178·7	2·7	− 2·9	178·5	4·740	4·739	0·287	4·759	0·267
1·5	1·51	180·1	4·2	− 3·7	180·6	4·704	4·703	0·323	4·803	0·223
2·0	2·01	180·7	5·8	− 4·3	182·2	4·676	4·675	0·351	4·865	0·161
3·0	3·01	181·1	5·9	− 5·2	184·8	4·631	4·630	0·396	5·022	0·004

Tabelle 13. Trimethylessigsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·01026 norm. NaB + 0·01026 norm. HB + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	168·7	0·2	0·5	169·4	4·898	4·897	0·129	4·825	0·201
0·2	0·210	170·0	0·5	0·4	170·9	4·872	4·871	0·155	4·792	0·234
0·5	0·510	171·4	1·3	0·3	173·0	4·835	4·834	0·192	4·764	0·262
1·0	1·01	171·4	2·6	0·2	174·2	4·815	4·814	0·212	4·784	0·242
1·5	1·51	170·8	3·8	0·1	174·7	4·806	4·805	0·221	4·828	0·198
2·0	2·01	169·2	5·0	0·1	174·3	4·813	4·812	0·214	4·895	0·131
3·0	3·01	165·2	7·1	0·0	172·3	4·847	4·847	0·179	5·063	− 0·037

n-Capronsäure (Tabelle 14 und 15).

10. Die Säure, die von Kahlbaum bezogen war, wurde unter vermindertem Druck destilliert. Die Stammlösung war 0·05 norm. für capronsaures Natrium. Die Messungen gaben

$$-\log K_a = 4·846.$$

Tabelle 14. *n*-Capronsäure in Natriumchloridlösungen.

0·00502 norm. NaB + 0·00502 norm. HB + 0·00502 norm. $NaCl$ + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0101	174·3	0·0	0·9	175·2	4·797	4·796	—	—	—
0·1	0·110	179·6	0·3	− 0·1	179·8	4·717	4·716	0·130	4·650	0·196
0·2	0·210	181·5	0·5	− 0·6	181·4	4·690	4·688	0·158	4·619	0·227
0·5	0·510	184·2	1·3	− 1·6	183·9	4·646	4·645	0·201	4·598	0·248
1·0	1·01	186·6	2·7	− 2·9	186·4	4·603	4·601	0·245	4·621	0·225
1·5	1·51	187·8	4·2	− 3·7	188·3	4·570	4·569	0·277	4·669	0·177
2·0	2·01	188·3	5·8	− 4·3	189·8	4·544	4·543	0·303	4·733	0·113
2·5	2·51	188·2	7·3	− 4·8	190·7	4·529	4·527	0·319	4·815	0·031
3·0	3·01	187·5	8·9	− 5·2	191·2	4·520	4·518	0·328	4·911	− 0·065

Tabelle 15. *n*-Capronsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·00502 norm. NaB + 0·00502 norm. HB + 0·00502 norm. $NaCl$ + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	178·6	0·2	0·5	179·3	4·726	4·724	0·122	4·653	0·193
0·2	0·210	1·802	0·5	0·4	181·1	4·695	4·693	0·153	4·615	0·231
0·5	0·510	1·805	1·3	0·3	182·1	4·678	4·676	0·170	4·605	0·241
1·0	1·01	179·8	2·6	0·2	182·6	4·669	4·667	0·179	4·637	0·209
1·5	1·51	178·0	3·8	0·1	181·9	4·681	4·679	0·167	4·703	0·143
2·0	2·01	176·1	5·0	0·1	181·2	4·693	4·692	0·154	4·775	0·071
2·5	2·51	173·4	6·2	0·0	179·6	4·721	4·719	0·127	4·867	−0·021
3·0	3·01	171·2	7·1	0·0	178·3	4·744	4·742	0·104	4·958	−0·112

Isocapronsäure (Tabelle 16 und 17).

11. Herrn Privatdozenten H. Sebelius verdanken wir eine grössere Menge Isocapronsäure. Diese Säure haben wir einige Male unter vermindertem Druck destilliert. Als Stammlösung wurde eine 0·05 norm. Lösung des Natriumsalzes verwendet. $-\log K_a = 4·837$.

Tabelle 16. Isocapronsäure in Natriumchloridlösungen.

0·00500 norm. NaB + 0·00500 norm. HB + 0·00500 norm. $NaCl$ + x norm. $NaCl$.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0100	174·8	0·0	0·9	175·7	4·789	4·787	—	—	—
0·1	0·110	180·1	0·3	−0·1	180·3	4·709	4·707	0·130	4·641	0·196
0·2	0·210	182·2	0·5	−0·6	182·1	4·678	4·676	0·161	4·607	0·230
0·5	0·510	184·8	1·3	−1·6	184·5	4·636	4·634	0·203	4·587	0·250
1·0	1·01	186·8	2·7	−2·9	186·6	4·600	4·598	0·239	4·617	0·220
1·5	1·51	187·7	4·2	−3·7	188·2	4·572	4·570	0·267	4·670	0·167
2·0	2·01	188·3	5·8	−4·3	189·8	4·544	4·543	0·294	4·733	0·104
2·5	2·51	188·5	7·3	−4·8	191·0	4·523	4·522	0·315	4·810	0·027
3·0	3·01	187·9	8·9	−5·2	191·6	4·513	4·511	0·326	4·903	−0·066

Tabelle 17. Isocapronsäure in Kaliumchloridlösungen.

0·00500 norm. NaB + 0·00500 norm. HB + 0·00500 norm. $NaCl$ + x norm. KCl.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	179·1	0·2	0·5	179·8	4·718	4·716	0·121	4·644	0·193
0·2	0·210	180·7	0·5	0·4	181·6	4·686	4·685	0·152	4·606	0·231
0·5	0·510	180·9	1·3	0·3	182·5	4·671	4·669	0·168	4·598	0·239
1·0	1·01	180·1	2·6	0·2	182·9	4·614	4·662	0·175	4·632	0·205
1·5	1·51	178·4	3·8	0·1	182·3	4·674	4·672	0·165	4·695	0·142
2·0	2·01	176·5	5·0	0·1	181·6	4·686	4·685	0·152	4·768	0·069
2·5	2·51	174·1	6·2	0·0	180·3	4·709	4·707	0·130	4·855	−0·018
3·0	3·01	171·8	7·1	0·0	178·9	4·733	4·731	0·106	4·947	−0·110

***n*-Heptylsäure** (Tabelle 18 und 19).

12. Die *n*-Heptylsäure wurde von der Firma Kahlbaum eingekauft. Nach wiederholten Destillationen der Säure war das Äqui-

valentgewicht zu hoch (gef. 131·3, ber. 130·1). Die Säure war nicht völlig löslich in Wasser. Es wurde immer ein kleiner Rest erhalten. Von der Säure wurde eine 0·05 norm. Lösung des Natriumsalzes verwendet. Diese wurde so dargestellt, dass eine berechnete Menge (mit dem gefundenen Äquivalentgewicht berechnet) der Säure mit einer ebenso berechneten Menge Natronlauge versetzt wurde. Nachdem die Lösung zu dem erforderlichen Volumen verdünnt worden war, wurde das Ungelöste abfiltriert. $-\log K_a = 4{\cdot}847$.

Tabelle 18. *n*-Heptylsäure in Natriumchloridlösungen.
0·00501 norm. NaB + 0·00501 norm. HB + 0·00501 norm. $NaCl$ + x norm. $NaCl$, ausser in 3 norm. $NaCl$-Lösung, die 0·00364 norm. an HB war.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·0	0·0100	174·2	0·0	0·9	175·1	4·799	4·797	—	—	—
0·1	0·110	179·7	0·3	−0·1	179·9	4·716	4·714	0·133	4·648	0·199
0·2	0·210	181·7	0·5	−0·6	181·6	4·686	4·685	0·162	4·615	0·232
0·5	0·510	184·6	1·3	−1·6	184·3	4·640	4·638	0·209	4·590	0·257
1·0	1·01	186·7	2·7	−2·9	186·5	4·601	4·600	0·247	4·618	0·229
1·5	1·51	188·0	4·2	−3·7	188·5	4·567	4·565	0·282	4·665	0·182
2·0	2·01	188·4	5·8	−4·3	189·9	4·542	4·541	0·306	4·730	0·117
2·5	2·51	187·8	7·3	−4·8	190·3	4·536	4·534	0·313	4·821	0·026
3·0	3·01	179·7	8·9	−5·2	183·4	4·655	4·514	0·333	4·906	−0·059

Tabelle 19. *n*-Heptylsäure in Kaliumchloridlösungen.
0·00501 norm. HB + 0·00501 norm. HB + 0·00501 norm. $NaCl$ + x norm. $NaCl$, ausser in 3 norm. KCl-Lösung, die 0·00446 norm. an HB war.

x	μ	E	E_S	E_D	E_{korr}	$-\log a_H$	$-\log K_{ac}$	$-\log \psi$	$-\log K_c$	$-\log \varphi$
0·1	0·110	178·4	0·2	0·5	179·1	4·730	4·728	0·119	4·655	0·192
0·2	0·210	179·6	0·5	0·4	180·5	4·705	4·704	0·143	4·624	0·223
0·5	0·510	180·5	1·3	0·3	182·1	4·678	4·676	0·171	4·604	0·243
1·0	1·01	179·7	2·6	0·2	182·5	4·671	4,669	0·178	4·639	0·208
1·5	1·51	178·1	3·8	0·1	182·0	4·679	4·677	0·170	4·700	0·147
2·0	2·01	175·5	5·0	0·1	180·6	4·704	4·702	0·145	4·784	0·063
2·5	2·51	173·3	6·2	0·0	179·5	4·723	4·721	0·126	4·869	−0·022
3·0	3·01	168·3	7·1	0·0	175·4	4·794	4·742	0·105	4·957	−0·110

Übersicht der erhaltenen Resultate.

13. Die Tabelle 20 enthält eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte für $-\log K_a$ und der ihnen entsprechenden K_a-Werte. Über diese Konstanten ist nichts Besonderes zu sagen. Die Dissoziationskonstanten der hier untersuchten Säuren sind wohl früher mit anderen Methoden, besonders mit der Leitfähigkeitsmethode, bestimmt. Da im allgemeinen die Versuchstemperaturen andere gewesen sind als die

hier benutzten und die Konstanten ohne Rücksicht auf die Wirkung der interionischen Kräfte berechnet sind, wird ein eingehender Vergleich von unseren Konstanten mit diesen von geringem Wert sein.

Tabelle 20.

$-\log K_a$ und K_a der untersuchten Säuren (18° C).

Säure	$-\log K_a$	$K_a \cdot 10^5$
Ameisensäure	3·747	17·9
Essigsäure	4·761	1·73
Propionsäure	4·878	1·32
n-Buttersäure	4·816	1·53
Isobuttersäure	4·843	1·44
n-Valeriansäure	4·821	1·51
Trimethylessigsäure	5·026	0·94
Capronsäure	4·846	1·43
Isocapronsäure	4·837	1·46
n-Heptylsäure	4·847	1·42

Die gefundenen Werte für $-\log \psi$ haben wir in Interpolationsformeln von dem Typus

$$-\log \psi = \alpha \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} + \beta \cdot C_{\text{Ion}} \qquad (1)$$

zusammengefasst. Die Konstanten α und β wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die Werte dieser Konstanten für die verschiedenen Säuren sind in der Tabelle 21 zusammengestellt. Die Unterschiede zwischen den gefundenen und den mit diesen Konstanten berechneten $-\log \psi$-Werten sind kleiner als 0·01.

Durch Addition von $-\log f_H$ zu $-\log \psi$ erhalten wir für $-\log \varphi$ einen Ausdruck von dem folgenden Aussehen:

$$-\log \varphi = \alpha' \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}} + \beta' \cdot C_{\text{Ion}} + \gamma \cdot C_{\text{Ion}}^2 - 0{\cdot}003. \qquad (2)$$

Hier hat γ in Natriumchloridlösungen den Wert $\gamma = -0{\cdot}0078$. Für Kaliumchloridlösungen gilt $\gamma = -0{\cdot}0024$. Die Werte der beiden anderen Konstanten für die verschiedenen Säuren sind in Tabelle 21 enthalten.

Die Tabellen 22 bis 25 enthalten die Werte für die Aktivitätsfunktionen $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ bei einigen abgerundeten Ionenkonzentrationen. Sie sind mit den obigen Formeln und Konstanten berechnet. In den Tabellen sind die Werte für Essigsäure mitgenommen, die schon in der vorangehenden Abhandlung untersucht wurden. Die Werte in diesen Tabellen dürfen nicht mit den direkt beobachteten Werten für diese Funktionen verglichen werden, da die

Ionenkonzentrationen etwas kleiner als in den experimentell untersuchten Lösungen sind.

Tabelle 21.

Säure	*NaCl*				*KCl*			
	α	β	α'	β'	α	β	α'	β'
Ameisensäure	0·3013	−0·0210	0·4917	−0·2179	0·2953	−0·1053	0·4879	−0·2613
Essigsäure	0·2787	−0·0273	0·4691	−0·2242	0·2794	−0·1072	0·4720	−0·2632
Propionsäure	0·2858	−0·0280	0·4762	−0·2249	0·2859	−0·1075	0·4785	−0·2635
n-Buttersäure	0·2844	−0·0259	0·4748	−0·2228	0·2830	−0·1043	0·4756	−0·2603
Isobuttersäure	0·2856	−0·0192	0·4760	−0·2161	0·2818	−0·0940	0·4744	−0·2500
n-Valeriansäure	0·2818	−0·0246	0·4722	−0·2215	0·2823	−0·1020	0·4749	−0·2580
Trimethylessigsäure	0·2934	−0·0092	0·4838	−0·2061	0·2931	−0·0797	0·4857	−0·2357
Capronsäure	0·2674	−0·0187	0·4578	−0·2156	0·2809	−0·1008	0·4735	−0·2568
Isocapronsäure	0·2653	−0·0198	0·4557	−0·2167	0·2757	−0·0977	0·4683	−0·2537
n-Heptylsäure	0·2758	−0·0228	0·4662	−0·2197	0·2749	−0·0980	0·4675	−0·2540

Tabelle 22. $-\log \psi$ von Säuren in Natriumchloridlösungen.

Säure	C_{Ion}							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Ameisensäure	0·138	0·172	0·229	0·280	0·313	0·338	0·356	0·372
Essigsäure	0·127	0·158	0·208	0·251	0·278	0·297	0·310	0·320
Propionsäure	0·130	0·162	0·213	0·258	0·285	0·304	0·318	0·328
n-Buttersäure	0·129	0·161	0·213	0·259	0·287	0·307	0·321	0·333
Isobuttersäure	0·131	0·163	0·217	0·266	0·298	0·321	0·340	0·354
n-Valeriansäure	0·128	0·160	0·211	0·257	0·286	0·306	0·321	0·333
Trimethylessigsäure	0·135	0·170	0·228	0·284	0·322	0·351	0·375	0·396
n-Capronsäure	0·122	0·153	0·203	0·249	0·278	0·300	0·316	0·330
Isocapronsäure	0·121	0·151	0·201	0·246	0·274	0·295	0·311	0·323
n-Heptylsäure	0·126	0·157	0·208	0·253	0·282	0·302	0·317	0·329

Tabelle 23. $-\log \psi$ von Säuren in Kaliumchloridlösungen.

Säure	C_{Ion}							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Ameisensäure	0·127	0·152	0·182	0·190	0·180	0·161	0·138	0·110
Essigsäure	0·119	0·142	0·168	0·172	0·159	0·138	0·111	0·081
Propionsäure	0·122	0·146	0·173	0·178	0·166	0·145	0·119	0·090
n-Buttersäure	0·121	0·145	0·172	0·179	0·168	0·148	0·123	0·095
Isobuttersäure	0·121	0·146	0·177	0·188	0·182	0·167	0·148	0·124
n-Valeriansäure	0·121	0·145	0·173	0·180	0·170	0·152	0·128	0·101
Trimethylessigsäure	0·128	0·155	0·193	0·213	0·216	0·210	0·199	0·184
n-Capronsäure	0·120	0·144	0·173	0·180	0·170	0·152	0·129	0·103
Isocapronsäure	0·118	0·142	0·170	0·178	0·169	0·152	0·130	0·105
n-Heptylsäure	0·118	0·141	0·169	0·177	0·168	0·150	0·128	0·103

Tabelle 24. $-\log \varphi$ von Säuren in Natriumchloridlösungen.

Säure	C_{Ion}							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Ameisensäure	0·203	0·241	0·276	0·263	0·215	0·150	0·071	−0·017
Essigsäure	0·192	0·226	0·255	0·234	0·180	0·108	0·024	−0·068
Propionsäure	0·196	0·230	0·261	0·241	0·187	0·116	0·032	−0·060
n-Buttersäure	0·195	0·230	0·260	0·241	0·189	0·118	0·036	−0·055
Isobuttersäure	0·196	0·232	0·265	0·249	0·200	0·133	0·054	−0·034
n-Valeriansäure	0·194	0·229	0·259	0·240	0·188	0·118	0·035	−0·055
Trimethylessigsäure	0·201	0·238	0·276	0·267	0·224	0·163	0·090	+0·008
n-Capronsäure	0·188	0·221	0·251	0·231	0·180	0·111	0·031	−0·058
Isocapronsäure	0·187	0·220	0·248	0·228	0·176	0·107	0·025	−0·066
n-Heptylsäure	0·191	0·225	0·255	0·236	0·184	0·114	0·032	−0·059

Tabelle 25. $-\log \varphi$ von Säuren in Kaliumchloridlösungen.

Säure	C_{Ion}							
	0·1	0·2	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0
Ameisensäure	0·197	0·230	0·253	0·221	0·158	0·080	−0·009	−0·105
Essigsäure	0·190	0·220	0·240	0·203	0·137	0·056	−0·035	−0·133
Propionsäure	0·193	0·224	0·244	0·210	0·144	0·063	−0·027	−0·125
n-Buttersäure	0·192	0·223	0·244	0·210	0·146	0·066	−0·024	−0·120
Isobuttersäure	0·192	0·224	0·248	0·219	0·160	0·085	+0·001	−0·090
n-Valeriansäure	0·192	0·223	0·244	0·212	0·148	0·070	−0·019	−0·114
Trimethylessigsäure	0·199	0·234	0·264	0·245	0·194	0·128	+0·052	−0·031
n-Capronsäure	0·191	0·222	0·244	0·211	0·148	0·070	−0·017	−0·112
Isocapronsäure	0·189	0·220	0·241	0·209	0·147	0·070	−0·017	−0·110
n-Heptylsäure	0·189	0·220	0·241	0·208	0·146	0·068	−0·019	−0·112

14. Auf Grund der in den Tabellen 1 bis 19 gefundenen $-\log \psi$- und $-\log \varphi$-Werte sowie der in den Tabellen 22 bis 25 stehenden ausgeglichenen Werte für diese Grössen wollen wir die Bedeutung der Konstitution der Säure für die Aktivitätsfunktionen untersuchen.

Wegen der Willkürlichkeit der Annahme über die Flüssigkeitspotentiale der untersuchten Ketten wollen wir nicht die $-\log \psi$-Werte ein und derselben Säure bei verschiedenen Salzkonzentrationen miteinander vergleichen. Es ist aber erlaubt, $-\log \psi$ verschiedener Säuren in derselben Salzlösung zu vergleichen. Jedes einzelne $-\log \psi$ kann wohl fehlerhaft sein. Der Fehler ist aber bei derselben Salzkonzentration und bei demselben Salz von der Säure unabhängig. Machen wir einen solchen Vergleich, finden wir folgendes. Die Werte für $-\log \psi$ liegen bei Ameisensäure alle oberhalb derjenigen bei Essig-

säure. Ein kleiner Unterschied kann vorhanden sein, wenn die bei der Berechnung von $-\log\psi$ verwendeten Werte für $-\log K_a$ fehlerhaft sind. Dies soll aber eine Differenz in $-\log\psi$ verursachen, die sowohl von der Art des Salzes wie von seiner Konzentration unabhängig ist. Bei Essigsäure und Ameisensäure ist es aber nicht so. Die Differenz ist bei den niedrigeren Konzentrationen innerhalb der Versuchsfehler nahezu konstant. Sie steigt aber bald mit zunehmender Konzentration. In 3 norm. Lösung ist sie 0·03 in Kaliumchloridlösung und 0·05 in Natriumchloridlösung. Diese Differenzen liegen sicher ausserhalb der möglichen Fehler sowohl in $-\log K_{ac}$ wie in $-\log K_a$. Sie sind auf konstitutive Eigenschaften der Säuren zurückzuführen.

Vergleichen wir in ähnlicher Weise die anderen Fettsäuren mit normalen Kohlenstoffketten teils mit Essigsäure, teils untereinander, finden wir, dass $-\log\psi$ für alle Säuren innerhalb der Versuchsfehler gleich gross ist, wenn der Vergleich bei demselben Salz von gleicher Konzentration vorgenommen wird. Zu den normalen Säuren fügt sich auch eine Säure mit verzweigter Kohlenstoffkette. Diese ist die Isocapronsäure.

Die Isobuttersäure ähnelt in ihrem Verhalten der Ameisensäure. Die $-\log\psi$-Werte dieser Säure scheinen in Natriumchloridlösungen etwas niedriger, in Kaliumchloridlösungen etwas höher als die entsprechenden Werte für Ameisensäure. Jedoch sind die Unterschiede nicht gross und können möglicherweise auf Versuchsfehlern beruhen. Dagegen kann man nicht im Zweifel darüber sein, dass die $-\log\psi$-Werte der Isobuttersäure höher als diejenigen der normalen Buttersäure sind.

Die $-\log\psi$-Werte der Trimethylessigsäure liegen weit höher als die entsprechenden Werte für die normale Valeriansäure. Sie liegen sogar höher als die Werte für Ameisensäure.

Das Verhalten der Isobuttersäure und Trimethylessigsäure steht wohl in Zusammenhang mit der Häufung von Methylgruppen in der Nähe der Carboxylgruppe. Die Verzweigung der Kohlenstoffkette allein kann nicht die Ursache dieses Verhaltens sein, denn da würden wir es auch bei Isocapronsäure finden. Die Verzweigung muss in der Nähe der Carboxylgruppe stattfinden.

15. Dieselben Resultate werden wir finden, wenn wir die $-\log\varphi$-Werte statt der $-\log\psi$-Werte miteinander vergleichen und den Vergleich bei derselben Konzentration und Art der Salzlösung vornehmen. Bei dieser Funktion dürfen wir die verschiedenen Salzlösungen auch

untereinander vergleichen. $-\log \varphi$ steigt bei allen Säuren, wenn kleine Salzmengen zu den Lösungen gesetzt werden. In etwa 0·5 norm. Salzlösung erreicht diese Grösse ihren höchsten Wert, um bei weiterem Salzzusatz wieder abzunehmen. $-\log \varphi$ ein und derselben Säure ist in Natriumchloridlösung grösser als in Kaliumchloridlösung derselben Konzentration. Die Unterschiede sind bei den niedrigeren Konzentrationen klein und dürften an der Grenze der Versuchsfehler liegen. Sie werden bei Konzentrationen grösser als 1 norm. deutlich und steigen dann mit steigender Salzkonzentration.

16. Als Zusammenfassung über die Einwirkung von Natriumchlorid und Kaliumchlorid auf die Aktivitätsfunktionen $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ können wir sagen, dass diese Funktionen für alle Säuren in grossen Zügen nur von dem Salz und seiner Konzentration abhängig sind. Bei hohen Salzkonzentrationen ist eine Einwirkung von der Konstitution der Säure bemerkbar. Alle Fettsäuren mit der Carboxylgruppe an einem Kohlenstoffatom mit drei oder zwei Wasserstoffatomen gebunden haben gleichgrosse Werte der Aktivitätsfunktionen in derselben Salzlösung. Ist die Carboxylgruppe in anderer Weise gebunden, wird dies mit einer Vergrösserung der Werte der Aktivitätsfunktionen $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ verbunden sein.

17. Die Grösse von $-\log \varphi$ steht in nahem Zusammenhang mit der Konzentrationsdissoziationskonstante der Säure in der Salzlösung. Diese ist ja $\frac{1}{\varphi}$-mal grösser als in reinem Wasser. Die gefundenen Werte für $-\log \varphi$ lehren uns somit, dass alle Säuren ihre Stärke in grossen Zügen in derselben Weise verändern, wenn Natriumchlorid oder Kaliumchlorid in ihre Lösungen aufgelöst werden. Bei derselben Salzkonzentration ist die Veränderung in der Konzentrationsdissoziationskonstante etwas grösser bei Natriumchlorid als bei Kaliumchlorid. Bei den kleineren Salzzuständen wird die Säure stärker. In etwa 0·5 norm. Lösung ist die Stärke am grössten. Die Konzentrationsdissoziationskonstante ist hier 75 bis 90% höher als in reinem Wasser. Die Variation beruht auf der Art des Salzes und der Säure. Nachdem wir die Salzkonzentration 0·5 passiert haben, nimmt die Dissoziationskonstante wieder ab. Bei den höchsten untersuchten Salzkonzentrationen können die Säuren sogar schwächer als in reinem Wasser werden. In diesem Gebiet abnehmender Stärke mit steigender Salzkonzentration macht sich die Konstitution der Säuren besonders deutlich bemerkbar.

18. Die Anzahl der zu untersuchenden Fettsäuren kann fast beliebig ausgedehnt werden. Nachdem wir nun eine Orientierung über die Verhältnisse erhalten haben, entsteht das eine Problem nach dem anderen über den Zusammenhang zwischen der Konstitution der Fettsäure und den Grössen ihrer Aktivitätsfunktionen, das gelöst werden muss. In einer folgenden Untersuchung hoffen wir auf diese Verhältnisse zurückkommen zu können. Zuvor müssen wir in einer nachfolgenden Arbeit die Aktivitätsfunktionen von Säuren studieren, die vor allem Hydroxyl- und Phenylgruppen in dem Molekül enthalten, um dem Wesen des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Grösse der Aktivitätsfunktionen auf die Spur zu kommen.

Zusammenfassung.

1. Für Ameisen-, Propion-, *n*-Butter-, Isobutter-, *n*-Valerian-, Isovalerian-, Trimethylessig-, *n*-Capron-, Isocapron- und Heptylsäure werden in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen die Dissoziationsfunktionen $-\log K_a$, $-\log K_{ac}$ und $-\log K_c$ und die Aktivitätsfunktionen $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ bestimmt. Diese Funktionen sind in der vorhergehenden Abhandlung über Essigsäure definiert. Die Untersuchungsmethode war im wesentlichsten dieselbe wie dort.

2. Die gefundenen $-\log \psi$- und $-\log \varphi$-Werte werden in Interpolationsformeln zusammengefasst. Ihre Grösse bei einigen abgerundeten Ionenkonzentrationen werden ausgerechnet.

3. Für alle die untersuchten Säuren in Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen zeigen $-\log \psi$ und $-\log \varphi$ etwa dieselbe Variation mit der Art und Konzentration des Salzes. Nur bei den höchsten Salzkonzentrationen kann ein Einfluss der Konstitution der Säure bemerkt werden. Ist die Carboxylgruppe an einem Kohlenstoffatom mit zwei oder drei Wasserstoffatomen gebunden, so sind die $-\log \psi$- und $-\log \varphi$-Werte in einer gegebenen Salzlösung innerhalb der Versuchsfehler von der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kette unabhängig. Wenn die Carboxylgruppe aber auf andere Weise gebunden ist, so werden die Werte dieser Aktivitätsfunktionen hierdurch grösser. $-\log \varphi$ hat für alle Säuren ein Maximum in etwa 0·5 mol. Salzlösung. In Natriumchloridlösung ist $-\log \varphi$ für alle Säuren etwas grösser als in einer gleichkonzentrierten Kaliumchloridlösung.

Lund, Chemisches Institut der Universität, anorganische Abteilung.

Juli 1931.

Der refraktometrische Wert des Fluors in organischen Verbindungen[1]).

Von

Günther Schiemann.

Mitbearbeitet von Robert Pillarsky, Sigurd Kühne, Wilhelm Roselius und Wolfgang Winkelmüller.

(Eingegangen am 18. 8. 31.)

Auf Grund von Messungen der Dichten und Brechungsexponenten von etwa 30 aromatischen Fluorverbindungen werden die Atomrefraktionen und -dispersionen für aromatisch gebundenes Fluor berechnet. Die so erhaltenen Werte bewähren sich bei der Berechnung der Molekularrefraktionen aller bisher refraktometrisch bearbeiteten aromatischen und insbesondere auch bei den von F. Swarts gemessenen aliphatischen Fluorverbindungen.

Unter den Elementen, von denen organische Verbindungen in grösserer Anzahl bekannt sind, ist Fluor das einzige, für das man noch keine Atomrefraktion kennt, die für die additive Berechnung der Molekularrefraktionen brauchbar ist. Und doch ist nach der Stellung dieses Elements im periodischen System, seinem kleinen Atomvolumen und seinem ausgesprochen „negativen" Charakter die Kenntnis seiner spektrochemischen Grössen wichtig. Nach eingehender Beschäftigung mit den Verbindungen, die Fluor an einem aromatischen Ringsysteme gebunden enthalten, wurde nun der Frage nach der Atomrefraktion dieses Elements nachgegangen[2]). An Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials können heute die Werte für „aromatisch" gebundenes Fluor angegeben werden. Wie zu erwarten war, bewähren sich die so gewonnenen Ziffern auch bei den von F. Swarts[3]) gemessenen aliphatischen Fluorverbindungen. Es gibt eben nur eine Art von refraktometrisch zum Ausdruck kommendem Fluor bei den Verbindungen, in denen es am Kohlenstoff gebunden ist.

---

[1]) IX. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen. VIII. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1340. 1931. Die Ergebnisse wurden in einem Vortrage vor der Chemischen Gesellschaft zu Göttingen am 16. Mai 1931 mitgeteilt. Vgl. auch Naturw. 19, 706. 1931. [2]) V. Mitteilung: G. Schiemann und R. Pillarsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3035. 1929. R. Pillarsky, Diss., Hannover 1930. S. Kühne, Dipl.-Arb., Hannover 1930. [3]) Vgl. besonders F. Swarts, J. Chim. physique **20**, 30 bis 76. 1923.

Zunächst seien die gemessenen Brechungsexponenten mit ihren zugehörigen Dichten in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Verbindung		Kp.°	mm	t^0	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	Prism
					1. Fluorierte Kohlenwasserstoffe.					
Fluorbenzol		84·5	759	20	1·0244	1·46162	1·46673	1·47622	1·48493	II^d
Difluorbenzol,	*o*-	91/2	754	18	1·1599	1·44109	1·44506	—	—	II^d
				18	—	1·44089	1·44516	1·45422	—	I^d
	m-	82/3	762	18	1·1552	1·43626	1·44035	1·44894	1·45225	I^d
	p-	88/9	762	18	1·1684	1·43837	1·44225	1·45132	1·45608	I^d
Fluortoluol,	*o*-	57/8	114	21	1·003	1·46894	1·47383	1·48319	1·49215	I^d
	m-	115	756	27	0·991[1])	1·46232	1·46524	1·47592	—	I^d
	p-	116	756	27	0·991[1])	1·46390	1·46474	1·47512	—	I^d
α-Fluornaphthalin		89	17	19·5	1·1332	1·58617	1·59389	1·61475	1·62819	II^d
					2. Halogenfluorverbindungen.					
m-Fluorbenzylchlorid		73	23	17·5	1·2210	1·50841	1·51412	1·52511	1·53514	II^d
m-Fluorbenzalchlorid		81·5	14	17·5	1·3577	1·52386	1·52838	1·53980	1·54959	II^d
Fluorbrombenzol,	*o*-	157/9	756	21	1·7038	1·52668	1·53173	1·54409	1·55062	II^d
	m-	149/51	764	20	1·7081	1·52276	1·52788	1·53996	1·55114	II^d
	p-	151·7	755	21	1·7282	1·52352	1·52855	1·54059	1·55121	II^d
					3. Fluorphenole und ihre Äther.					
Fluorphenol,	*o*-	52·9	14	15·8	1·2172	1·51125	1·51602	1·52789	—	II^d
	m-	76·8	14	20	1·2133	1·50817	1·51286	1·52474	—	II^d
Fluoranisol,	*o*-	64	17	23·2	1·1237	1·48955	1·49392	1·50508	—	II^d
		59·2	12	17·5	1·1293	1·49257	1·49689	1·50823	—	II^d
	m-	47	12	23	1·1081	1·48343	1·48763	1·49880	—	II^d
		51	15	18·3	1·1131	1·48561	1·48992	1·50114	—	II^d
	p-	50·7	13	23	1·1128	1·48191	1·48618	1·49747	—	II^d
		57·2	19	18·3	1·1178	1·48134	1·48863	1·49989	—	II^d
2-Fluor-1,4-kresol-methyläther		72	12	20	1·0834	1·49131	1·49553	1·50678	—	II^d
Fluorphenetol,	*o*-	67	14	17	1·0874	1·48905	1·49315	1·50398	—	II^d
	m-	65·2	15	17·3	1·0711	1·48081	1·48539	1·49542	—	II^d
				16·7	1·0718	1·48094	1·48507	1·49569	—	II^d
	p-	71	18	16·8	1·0754	1·47993	1·48415	1·49477	—	II^d
		65·2	14	25	1·0671	1·47620	1·48011	1·49084	—	II^d

[1]) d_4^{25} anstatt d_4^{27}.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Verbindung	Kp.°	mm	t^0	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	Prisma
4. Die Fluorbenzaldehyde.									
Fluorbenzaldehyd, *o*-	80·5	36	15	1·161	1·50703	1·51208	1·52642	1·54061	II d
m-	76	26	24	1·176	1·51052	1·51594	1·53088	—	II d
p-	104·5	74	18·7	1·181	1·51402	1·52001	1·53483	—	II d
5. Fluornitrobenzole und Fluoraniline.									
Fluornitrobenzol, *o*-	86/7	11	17	1·3317	1·54162	1·54886	1·56982	—	II d
m-	86	19	19	1·3254	1·52007	1·53622	1·54281	1·55889	II d
p-	97	28	20	1·3300	1·52471	1·53156	1·54876	1·56567	II d [1]
Fluoranilin, *o*-	58	11	18	1·1437	1·54118	1·54672	1·56263	1·57174	II d
m-	82·3	18	18·5	1·1561	1·53975	1·54528	1·56132	1·57520	I d
p-	78/9	18	20	1·1725	1·53618	1·53945	1·56078	1·57344	II d

Von diesen Werten sind diejenigen von Fluorbenzol, den drei Difluorbenzolen, *α*-Fluornaphthalin, von zwei Fluornitrobenzolen und einem Fluoranilin bereits an anderer Stelle mitgeteilt worden. Bei *o*-Difluorbenzol konnte durch Messung einer erneut dargestellten Probe ein auffällig hoher Wert für n_β^{18} korrigiert werden. Die Darstellung aller Verbindungen erfolgte nach dem Borfluoridverfahren[2]). Angaben über die bisher nicht in der Literatur beschriebenen Verbindungen finden sich am Schluss der Arbeit.

Einige der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen sind auch von F. Swarts gemessen worden. Im allgemeinen besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den nun erhaltenen und den von diesem Forscher mitgeteilten Werten. Bei *o*-Fluornitrobenzol und *o*-Fluoranilin erklären sich die Abweichungen dadurch, dass die Swartsschen Präparate wahrscheinlich nicht völlig frei von *p*-Isomeren waren, wie in der V. Mitteilung gezeigt werden konnte.

Für die Berechnung der Atomrefraktionen des Fluors wurde grundsätzlich ebenso verfahren, wie F. Swarts[3]) seine Messungsergebnisse ausgewertet hat. Auch wir verglichen die gefundenen Molekularrefraktionen der Verbindungen $A.F$ mit den entsprechenden Verbindungen $A.H$ (z. B. Fluorbenzol mit Benzol). Indem wir von den der Literatur entnommenen „gefundenen" Molekularrefraktionen der Grundkörper ($A.H$) die Atomrefraktion für Wasserstoff abzogen, erhielten wir unmittelbar Einzelwerte für die Atomrefraktion des Fluors nach:

$$\text{Gef. Mol.-Refr. } A.F - (\text{gef. Mol.-Refr. } A.H - \text{Atomrefr. } H) = \text{Atomrefr. } F.$$

[1]) Als unterkühlte Schmelze gemessen, Smp. 26·5°. [2]) I. Mitteilung: G. Balz und G. Schiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1186. 1927. [3]) F. Swarts, loc. cit., S. 35.

Es dürfte dies der hypothesenfreieste Weg sein. Er wurde kürzlich auch von E. Bergmann, L. Engel und St. Sándor[1]) benutzt, die unter Verwendung gemessener Elektronenpolarisationen die Atomrefraktion des Fluors für unendliche Wellenlänge zu 0·985 ermittelten, ein Wert, der offenbar zu hoch liegt (siehe unten).

Bei der Auswahl der Refraktionswerte der Grundkörper $A.H$ waren wir bemüht, die neuesten Messungen zu berücksichtigen. Schon aus den Arbeiten von Swarts war bekannt, dass die Atomrefraktion des Fluor kleiner als Eins sein würde, und so muss man berücksichtigen, dass geringe Fehler in den Molekularrefraktionen prozentual grosse Fehler im Fluorwert bedingen; ist doch eine Schwankung um 0·1 bereits ein 10%iger Fehler. Dadurch erklärt sich auch, dass bei verschiedenen Verbindungen, z. B. den Fluorphenetolen, die einzelnen Refraktionen, die sich für Fluor berechnen, einen anormalen Gang zeigen, d. h. nicht von der H_α-Linie über Na_D und H_β nach H_γ ansteigen, sich vielmehr für die Dispersionen $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ negative Werte ergeben.

Um allgemein gültige Zahlen für die Atomrefraktionen des Fluors zu erhalten, wurden diese Einzelwerte aus der Berechnung von Mittelwerten ausgeschlossen. Ebenso wurden solche Verbindungen für die Berechnung nicht mit verwendet, bei denen auffallende Exaltationen wie beim Fluornaphthalin oder den Fluorbenzaldehyden oder ein besonderer Einfluss der Stellung von Substituenten zueinander wie bei den Fluorbrombenzolen oder *o*- und *p*-Fluoranilin auftraten. Nach diesen Gesichtspunkten wurde die Tabelle 2 zusammengestellt, die ausser Ergebnissen eigener Messungen auch einige von F. Swarts ermittelte Molekularrefraktionen enthält. Aus 21 Einzelwerten wurde für die Atomrefraktion bei der H_α-Linie **0·984** ermittelt und entsprechend für die Na_D-Linie **0·997** (aus 20 Werten, da n_D für *o*-Fluorbenzoesäureäthylester nicht bekannt ist). Nach den gleichen Gesichtspunkten konnten 16 Werte für die Berechnung von A_β zu 1·011, d. h. $A_\beta - A_\alpha$: **0·027** herangezogen werden. Wenn auch diese Auswahl von 20 Verbindungen etwas willkürlich erscheint, so dürfte sie doch zulässig sein in Anbetracht zweier Tatsachen: Es berechnet sich nämlich ein Wert von 0·98 für die H_α-Linie aus einer viel grösseren Zahl von Verbindungen, ja mit wenigen Ausnahmen aus allen gemessenen Werten. Ausserdem zeigen bei allen Verbindungen die Brechungsexponenten selbst einen normalen Gang des Anstiegs mit abfallenden

[1]) E. Bergmann, L. Engel und St. Sándor, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 111. 1930.

Tabelle 2. **Berechnung mittlerer Atomrefraktionen von Fluor**[1]).

	Gef. M_α Grdst. $-AR\ H_\alpha$	Δ	$AR\ H_\alpha$ Fluor	Gef. M_D Grdst. $-AR\ Na_D$	Δ	$AR\ Na_D$ Fluor	Gef. M_β Grdst. $-AR\ H_\beta$	Δ	$AR\ H_\beta$ Fluor
Benzol $-H$[2])	24·87			25·08			25·59		
Fluorbenzol	25·74	0·87	0·87	25·95	0·87	0·87	26·44	0·85	0·85
Benzol $-2\ H$	23·78			23·98			24·48		
Difluorbenzol, *o*-	26·03	2·25	1·13	26·25	2·27	1·14	26·71	2·23	1·12
m-	25·82	2·04	1·02	26·03	2·05	1·02	26·47	1·99	0·99
p-	25·63	1·85	0·93	25·83	1·85	0·93	26·29	1·81	0·91
Toluol $-H$	29·75			29·96			30·58		
Fluortoluol, *o*-	30·54	0·79	0·79	30·82	0·86	0·86	31·34	0·76	—
m-	30·54	0·79	0·79	*30·75*	0·79	0·79	31·31	0·73	—
Chlorbenzol $-H$	29·75			29·99			30·58		
Fluorchlorbenzol, *o*-	*30·76*	1·01	1·01	*31·00*	1·01	1·01	*31·51*	0·92	—
Nitrobenzol $-H$	31·32			31·64			32·53		
Fluornitrobenzol, *o*-	33·30	1·98	1·98	33·67	2·03	2·03	34·73	2·20	2·20
m-	32·23	0·91	0·91	32·55	0·91	0·91	33·41	0·88	0·88
p-	32·47	1·15	1·15	32·87	1·23	1·23	33·71	1·18	1·18
Nitrobenzol $-2\ H$	30·23			30·54			31·41		
2,4- Difluornitrobenzol,	*32·52*	2·29	1·15	*32·81*	2·27	1·13	*33·75*	2·34	1·17
Anilin $-H$	29·15			29·45			30·23		
Fluoranilin, *m*-	30·11	0·96	0·96	30·37	0·92	0·92	31·11	0·88	—
Phenol $-H$	26·63			26·85			27·41		
Fluorphenol, *o*-	27·59	0·96	0·96	27·80	0·95	0·95	28·34	0·93	0·93
m-	27·54	0·91	0·91	27·75	0·90	0·90	28·29	0·88	0·88
p-	*27·55*	0·92	0·92	*27·76*	0·91	0·91	*28·33*	0·92	0·92
Anisol $-H$	31·65			31·90			32·56		
Fluoranisol, *o*-	32·42	0·77	0·77	32·66	0·76	0·76	33·29	0·73	—
m-	32·49	0·84	0·84	32·74	0·84	0·84	33·38	0·82	0·82
p-	32·28	0·63	0·63	32·53	0·63	0·63	33·17	0·61	0·61
Benzoesäureäthylester $-H$	42·18			41·44			42·34		
Fluorbenzoesäure-äthylester, *o*-	*42·18*	0·96	0·96	—	—	—	*43·21*	0·87	0·87
m-	*42·16*	0·94	0·94	*42·44*	1·00	1·00	*43·28*	0·94	0·94
p-	*42·27*	1·05	1·05	*42·54*	1·10	1·10	*43·33*	0·99	0·99
Mittel:		21	**0·984**		20	**0·997**		16	**1·011**

[1]) Für die Messungen von SWARTS vgl. Anm. 3, S. 397. [2]) Die Bearbeiter der Grundstoffe gehen meist aus den Zitaten zur Tabelle 5 (vgl. S. 408 und 409) hervor. Ferner wurden benutzt: Toluol: K. v. AUWERS, Lieb. Ann. **419**, 105. 1919. Chlorbenzol: K. v. AUWERS, Lieb. Ann. **422**, 165. 1921; TIMMERMANNS und MARTIN, J. Chim. physique **23**, 747. 1927. Phenol: F. EISENLOHR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3207. 1911.

Wellenlängen, wie er sich in den obigen Mittelwerten der Fluorrefraktionen ausdrückt. Ihre Berechnung im einzelnen geht aus der Tabelle 2 hervor, in der die kursiv gedruckten Zahlen aus Messungen von SWARTS stammen und aus der auch zu ersehen ist, welche Messungen von Grundkörpern herangezogen wurden.

Für die Berechnung der Atomdispersion $A_\gamma - A_\alpha$ stehen weniger Messungen zur Verfügung, da in manchen Fällen n_γ nicht mehr gemessen worden ist. Entsprechend dem Anstieg der Dispersionen bei Chlor und Brom dürfte die Dispersion des Fluors um etwa 0·015 von $(A_\beta - A_\alpha)$ zu $(A_\gamma - A_\alpha)$ ansteigen. Der so erhaltene Wert von $A_\gamma - A_\alpha = 0{\cdot}04$ entspricht demjenigen, den F. SWARTS[1]) an aliphatischen Verbindungen auffand, während dieser Forscher angab, dass die Atomdispersion des Fluors in seinen aromatischen Verbindungen immer negativ sei. Es ergeben sich eben bei der subtraktiven Berechnung mitunter für A_γ kleinere Werte als für A_α, obwohl der Gang von n_α zu n_γ ebenso normal ist, wie es oben für das Ansteigen von n_α über n_D zu n_β gezeigt wurde. Die negativen Werte dürften also Zufallswerte sein und A_γ den Wert 1·02 haben.

Die angegebenen Ziffernwerte entsprechen der heutigen Kenntnis von refraktometrischen Daten der Fluorverbindungen. Eine Änderung könnte durch neue Messungen vielleicht in den letzten Dezimalen nötig werden.

Für die Oktettrefraktionen des Fluors ergeben sich: Refr.$_{\text{Okt}}$ H_α: 1·59, Na_D: 1·60, H_β: 1·62, H_γ: 1·64 in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Angabe von K. FAJANS und C. A. KNORR[2]): 1·6 für die Na_D-Linie. Die zur Feststellung von Dipolmomenten benötigte Refraktion für unendlich grosse Wellenlänge berechnet sich durch Extrapolation[3]) zu 0·950, also niedriger als von BERGMANN und Mitarbeitern[4]) angegeben wurde.

F. SWARTS verzichtete auf die Berechnung von Atomrefraktionen für Fluor und begnügte sich mit der Angabe sogenannter „Depressionen“ für die Substitution $H \to F$. Es sind dieses die Differenzen zwischen den Atomrefraktionen des Wasserstoffs und des Fluors. Sie wechseln nach SWARTS, der sich darin Ansichten von E. EYKMAN anschliesst, je nach der Grösse des Moleküls. Aber die Tabellen 3 bis 6 zeigen die Brauchbarkeit der nun erhaltenen Werte. Beim Vergleich der berechneten Molekularrefraktionen mit den gefundenen zeigen sich

[1]) F. SWARTS, loc. cit., S. 53 bis 55. [2]) K. FAJANS und C. A. KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 256. 1926. [3]) Vgl. M. SMALLWOOD und K. F. HERZFELD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1922. 1930. [4]) S. Anm. 1, S. 400.

dann im allgemeinen bemerkenswerte Exaltationen, wenn auch die Grundkörper oder die entsprechenden Verbindungen der anderen Halogene Exaltationen besitzen. Hierin zeigt sich also Fluor als typisches Halogen.

Dies kommt auch zum Ausdruck in dem ganzzahligen Verhältnis seiner Atomrefraktionen mit denen der anderen Halogene[1]). Entsprechend der CUTHBERTSONschen Regel[2]) der Ganzzahligkeit bei den Refraktionen gasförmiger Halogene berechnet sich:

Atomrefraktion:	F	Cl	Br	J		
für H_α	0·984	5·934	8·685	13·757	= 1·00 : 6·04 : 8·84 : 14·0	1 : 6 : 9 : 14.
für Na_D	0·997	5·966	8·741	13·899	= 1·00 : 6·00 : 8·80 : 13·96	

Auch nach einem anderen Prinzip errechnete Verfasser die Atomrefraktionen von Fluor. Und zwar wurden die gefundenen Molekularrefraktionen in Beziehung gesetzt zu den berechneten Werten des betreffenden Radikals, an dem das Fluor sitzt, also z. B.:

Atomrefr. Fluor = gef. Mol.-Refr. Fluorbenzol — ber. Refr. C_6H_5.

Die so berechneten Mittelwerte wurden in einem Vortrage mitgeteilt[3]); sie waren für A_α und A_β etwas kleiner als die jetzt ermittelten Zahlen, allerdings nur unbedeutend von ihnen verschieden. Aber bei dieser Art der Berechnung müssen von vornherein gewisse Exaltationen berücksichtigt werden, die die Berechnung willkürlicher gestalten; daher ist die jetzt durchgeführte Rechnung vorzuziehen.

Die Tabelle 3 enthält alle gemessenen Molekularrefraktionen aromatischer Fluorverbindungen sowie die berechneten Werte und in üblicher Weise die Exaltationen der Refraktionen und Dispersionen: EM_α, EM_D, $E(M_\beta - M_\alpha)$ und $E(M_\gamma - M_\alpha)$. Aus ihr sind auch die einzelnen Beobachter zu ersehen. Alle Werte, auch die der früheren Bearbeiter wurden nachgerechnet. Bei der Betrachtung dieser Tabellen fallen die im allgemeinen kleinen Exaltationen auf. Unter Zugrundelegung der Messungen von SWARTS wurde weiterhin eine Tabelle 4 zusammengestellt. In ihr sind den gefundenen Molekularrefraktionen und -dispersionen einiger aliphatischer Verbindungen diejenigen Werte gegenübergestellt, die sich aus den oben abgeleiteten Atomrefraktionen des Fluors ergeben. Deren Brauchbarkeit für die Berechnung der Molekularrefraktionen geht zwar schon aus diesen beiden Tabellen hervor; aber das normale Verhalten der Fluorverbindungen wird besonders anschaulich durch die Tabellen 5 und 6. In diesen sind die jeweils erhaltenen Exaltationen und spezifischen Exaltationen zusammengestellt mit denjenigen der Grundkörper.

---

[1]) Vgl. K. FAJANS, Z. Physik **23**, 24. 1924. [2]) C. CUTHBERTSON, Phil. Trans. **204**, 323. 1904, zitiert nach Chem. Ztrblt. **1905**, II, 1077. [3]) G. SCHIEMANN, Z. angew. Ch. **44**, 243. 1931.

Tabelle 3. Molekularrefraktionen und -dispersionen aromatischer Fluorverbindungen und ihre Exaltationen.

Verbindung		M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	E $(M_\beta - M_\alpha)$	E $(M_\gamma - M_\alpha)$	Bearbeiter
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.					
Fluorbenzol		25·74	25·98	25·95	26·20	0·70	0·70	1·11	1·12	−0·24	−0·25	0	−0·01	Pillarsky
		25·79		—		0·70		1·11		−0·19	—	0	−0·01	Swarts
		25·91		26·10		0·70		—		−0·07	−0·10	0	—	Cotton, Mouton[1])
		25·79		25·98		0·69		—		−0·19	−0·22	−0·01	—	Gladstone und Gladstone[2])
		25·86		26·06		—		—		−0·12	−0·14	—	—	Pulfrich[3])
Difluorbenzol,	o-	26·03	25·87	26·25	26·10	0·68	0·71	—	1·14	0·16	0·15	−0·03	—	Pillarsky[4])
	m-	25·82		26·03		0·65		0·76		−0·05	−0·07	−0·06	−0·38	„
		25·56		25·74		0·67		1·06		−0·31	−0·36	−0·04	−0·08	Swarts
	p-	25·63		25·83		0·66		0·90		−0·24	−0·27	−0·05	−0·24	Pillarsky
		25·57		25·78		0·64		1·04		−0·30	−0·32	−0·07	−0·10	Swarts
Fluortoluol,	o-	30·54	30·58	30·82	30·82	0·80	0·77	1·29	1·24	−0·04	0	0·03	0·05	Roselius
		30·50		30·75		0·80		1·28		−0·08	−0·07	0·03	0·04	Swarts
	m-	30·54		30·71		0·77		—		−0·04	−0·11	0	—	Roselius
		30·48		30·75		0·84		1·32		−0·10	−0·07	0·07	0·08	Swarts
	p-	30·60		30·68		0·67		—		0·02	−0·14	−0·10	—	Roselius
		30·47		—		0·79		1·28		−0·11	—	0·02	0·04	Swarts
α-Fluornaphtalin		43·27	41·19	43·79	41·54	1·70	1·12	2·48	1·81	2·08	2·25	0·58	0·67	Winkelmüller
		43·20		43·66		1·70		—		2·01	2·12	0·58	—	Parts[5])
p-Fluorchlorbenzol,		30·76	30·82	31·00	31·07	0·75	0·79	1·20	1·26	−0·06	−0·07	−0·04	−0·06	Swarts
m-Fluorbenzylchlorid,		35·42	35·42	35·76	35·69	0·98	0·86	1·55	1·38	0	0·07	0·12	0·17	Winkelmüller
m-Fluorbenzalchlorid,		40·65	40·26	40·85	40·56	0·93	0·94	1·56	1·52	0·39	0·29	−0·01	0·04	„
Fluorbrombenzol,	o-	31·56	33·57	31·81	33·85	0·87	0·88	1·19	1·42	−2·01	−2·04	−0·01	−0·23	Pillarsky
	m-	31·28		31·54		0·86		1·42		−2·29	−2·31	−0·02	0	„
	p-	30·96		31·21		0·84		1·36		−2·61	−2·64	−0·04	−0·06	„

Fluorphenol,	*o*-	27·59	27·50	27·80	27·73	0·75	0·71	—	1·14	0·09	0·07	0·04	—	Kühne
	m-	27·54		27·75		0·75		—		0·04	0·02	0·04	—	„
		27·53		27·72		0·76		1·23		0·03	−0·01	0·05	0·09	Swarts
	p-	27·55		27·76		0·78		1·26		0·05	0·03	0·07	0·12	„
Fluoranisol,	*o*-	32·42	32·10	32·66	32·35	0·87	0·78	—		0·32	0·31	0·09	—	Kühne
		32·40		32·64		0·87		—		0·30	0·39	0·09	—	„
	m-	32·49		32·74		0·89		—		0·39	0·39	0·11	—	„
		32·48		32·72		0·88		—		0·38	0·37	0·10	—	„
	p-	32·28		32·53		0·89		—		0·18	0·18	0·11	—	„
		32·27		32·51		0·88		—		0·17	0·16	0·10	—	„
2, 4-Fluormethylanisol		37·45	36·70	37·72	36·97	0·99	0·85	—		0·75	0·75	0·14	—	Roselius
Fluorphenetol,	*o*-	37·18	36·70	37·45	36·97	0·97	0·85	—	1·37	0·48	0·48	0·12	—	Kühne
		37·20		37·47		0·98		1·56		0·50	0·50	0·13	0·19	Swarts
	m-	37·19		37·46		0·97		—		0·49	0·49	0·12	—	Kühne
		37·17		37·44		0·97		—		0·47	0·47	0·12	—	„
		37·15		37·44		1·02		1·59		0·45	0·47	0·17	0·22	Swarts
	p-	37·02		37·28		0·97		—		0·32	0·31	0·12	—	Kühne
		36·98		37·25		0·97		—		0·28	0·28	0·12	—	„
		37·05		37·31		1·02		1·56		0·35	0·34	0·17	0·19	Swarts
Fluorbenzaldehyd,	*o*-	31·78	30·58	32·05	30·83	1·02	0·79	—		1·20	1·22	0·23	—	Roselius
	m-	31·56		31·84		1·05		—		0·98	1·01	0·26	—	„
	p-	31·60		31·91		1·07		—		1·02	1·08	0·28	—	„
Fluorbenzoesäure-äthylester,	*o*-	42·18	41·42	—	41·71	1·03	0·94	—	1·51	0·76	—	0·09	—	Swarts
	m-	42·16		42·44		1·12		1·88		0·74	0·73	0·18	0·37	„
	p-	42·47		42·54		1·06	1·7	1·75		0·85	0·83	0·12	0·24	„

[1]) A. Cotton und H. Mouton, Ann. Chim. (8) **28**, 214. 1913. [2]) J. H. Gladstone und D. Gladstone, Jahresber. Chem. **1891**, 337. [3]) C. Pulfrich, Lieb. Ann. **243**, 222. 1888. [4]) R. Pillarsky, Diss., Hannover 1930. [5]) A. Parts, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 265. 1930.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Verbindung		M_α gef.	M_α ber.	M_D gef.	M_D ber.	$M_\beta - M_\alpha$ gef.	$M_\beta - M_\alpha$ ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ ber.	EM_α	EM_D	E $(M_\beta - M_\alpha)$	E $(M_\gamma - M_\alpha)$	Bearbeiter
Fluornitrobenzol,	*o*-	33·30	31·48	33·67	31·74	1·43	0·84	—	1·36	1·82	1·93	0·59	—	Pillarsky
		32·36		32·69		1·27		2·04		0·88	0·95	0·43	0·68	Swarts
	m-	32·23		32·55		1·18		1·99		0·75	0·81	0·34	0·63	Pillarsky
		32·38		32·71		1·20		2·00		0·90	0·97	0·36	0·64	Swarts
	p-	32·47		32·87		1·24		2·10		0·99	1·13	0·40	0·74	Pillarsky
		32·57		32·84		1·20		2·07		1·09	1·10	0·36	0·71	Swarts
2, 4-Difluornitrobenzol		32·52	31·38	32·81	31·64	1·23	0·85	2·08	1·37	1·14	1·17	0·38	0·71	„
2, 5-Difluornitrobenzol		32·42		32·74		1·17		2·02		1·04	1·10	0·32	0·65	„
Fluoranilin,	*o*-	30·51	29·38	30·77	29·72	0·99	0·79	1·41	1·24	1·13	1·05	0·20	0·17	Pillarsky
		30·00		30·27		0·99		1·65		0·62	0·55	0·20	0·41	Swarts
	m-	30·11		30·37		1·00		1·63		0·73	0·65	0·21	0·39	Winkelmüller
		29·98		30·26		0·93		1·62		0·60	0·54	0·14	0·38	Swarts
	p-	29·53		29·68		1·12		1·17		0·15	—0·04	0·33	—0·07	Pillarsky
		29·77		—		1·00		1·63		0·39	—	0·21	0·39	Swarts
2, 5-Difluoranilin		30·00	29·27	30·20	29·62	0·94	0·79	1·55	1·25	0·73	0·58	0·15	0·30	„
Fluorbenzonitril	*m*-	31·49	30·28	—	30·52	0·87	0·76	1·39	1·23	1·21	—	0·11	0·16	„
	p-	31·45		31·75		0·90		1·53		1·17	1·23	0·14	0·30	„

Tabelle 4. Molekularrefraktionen und -dispersionen einiger aliphatischer Fluorverbindungen[1]).

	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
n-Amylfluorid	24·99	25·06	—	25·19	0·36	0·43	0·58	0·64
n-Heptylfluorid	34·36	34·26	34·52	34·42	0·51	0·57	0·79	0·87
n-Octylfluorid	39·03	38·86	39·20	39·04	0·58	0·64	0·91	0·98
Fluoräthylalkohol	12·82	12·79	—	12·86	0·13	0·19	0·26	0·31
Difluoräthylalkohol.	12·89	12·68	—	12·76	0·16	0·19	0·28	0·32
α,α-Difluoraceton[2]	—	15·77	16·38	15·86	—	0·28	0·44	0·44
Difluoressigsäure	13·21	12·69	13·26	12·77	0·16	0·21	0·27	0·34
Fluoressigsäureäthylester .	22·21	22·11	22·31	22·22	0·32	0·36	0·50	0·57
Difluoressigsäureäthylester	22·43	22·00	—	22·12	0·32	0·36	0·49	0·58
Trifluoressigsäureäthylester	22·75	21·89	—	22·02	0·31	0·36	0·50	0·59
Fluoräthylessigsäureester .	22·13	22·11	22·25	22·22	0·34	0·36	0·52	0·57
Difluoräthylessigsäureester	22·43	22·00	—	22·12	0·39	0·36	0·56	0·58
α-Fluorzimtsäure-methylester	46·70	45·52	—	45·86	2·17	1·10	3·68	1·76
α,α-Difluortoluol	20·52	30·47	30·75	30·72	0·78	0·78	1·23	1·25
α,α,α-Trifluortoluol	30·51	30·36	30·71	30·62	0·72	0·78	1·13	1·26
p-Fluor-trifluortoluol	30·45	30·25	—	30·51	0·74	0·79	1·19	1·27
p-Nitro-trifluortoluol	37·03	35·87	—	36·15	1·15	0·92	1·94	1·50
Difluormethylcyclohexan .	32·14	31·97	32·19	32·12	0·37	0·50	0·63	0·82
Trifluormethylcyclohexan .	32·04	31·86	32·09	32·02	0·39	0·51	0·63	0·83

Dabei sind in Tabelle 5 die Verbindungen mit besonders kleinen Exaltationen wie die Fluorphenole, Fluortoluole, Fluorchlorbenzol, auch *m*-Difluorbenzol und einige andere nicht nochmals aufgeführt. Ebenso wurden hier solche Verbindungen fortgelassen, deren Refraktionswerte noch nicht vollständig sichergestellt sind, wie *o*-Difluorbenzol und die Fluorbrombenzole. Die Übereinstimmung in den Exaltationen ist zwischen Grundkörpern und Fluorverbindungen allgemein sehr gut. Den negativen Exaltationen des Benzols entsprechen diejenigen des Fluorbenzols sowie des *p*-Difluorbenzols[3]). Die Exaltationswerte der Fluoranisole und Fluorphenetole liegen denjenigen von Anisol nahe. Die sehr kleinen Werte von *p*-Fluoranisol und die verhältnismässig hohen des Fluormethylanisols sind bemerkenswert. Diejenigen der Fluorbenzaldehyde stehen sehr gut im Einklang mit Benzaldehyd selbst, ebenso

[1]) „Gefundene" Werte nach F. SWARTS, loc. cit. (Anm. 3, S. 397) S. 38ff. [2]) Y. DÉSIRANT, Bl. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences (5) **15**, 966. 1929. Chem. Ztrblt. **1930**, I, 1460. [3]) Die in Tabelle 3 mit aufgeführten Werte von PULFRICH sind fast identisch mit den Benzolwerten (vgl. Anm. 3, S. 405).

Tabelle 5. Vergleich der Exaltationen und spezifischen Exaltationen aromatischer Fluorverbindungen mit denjenigen ihrer Grundkörper.

	Mol-Gew.	EM_α	EM_D	E $(M_\beta - M_\alpha)$	E $(M_\gamma - M_\alpha)$	$E\Sigma M_\alpha$	$E\Sigma M_D$	$E\Sigma$ $(M_\beta - M_\alpha)$ %	$E\Sigma$ $(M_\gamma - M_\alpha)$ %	Zitat
1. Benzol	78	− 0·17	− 0·17	0·10	0·09	− 0·22	− 0·22	14	8	
		− 0·15	− 0·17	0·04	0·08	− 0·19	− 0·22	6	7	
		− 0·17	− 0·19	− 0·02	− 0·05	− 0·22	− 0·24	− 3	− 5	[1]
Fluorbenzol	96	− 0·24	− 0·25	0	− 0·01	− 0·25	− 0·26	0	− 1	
p-Difluorbenzol	114	− 0·24	− 0·27	− 0·05	− 0·10	− 0·21	− 0·24	− 7	− 9	
2. Anisol	108	0·53	0·55	0·15	0·27	0·49	0·52	19	22	[2]
o-Fluoranisol	126	0·32	0·31	0·09	—	0·25	0·25	9	—	
m-Fluoranisol		0·39	0·39	0·11	—	0·31	0·31	14	—	
p-Fluoranisol		0·18	0·18	0·11	—	0·14	0·14	14	—	
o-Fluorphenetol	140	0·48	0·48	0·12	0·19	0·34	0·34	14	14	
m-Fluorphenetol		0·49	0·49	0·12	0·22	0·35	0·35	14	16	
p-Fluorphenetol		0·32	0·31	0·12	0·19	0·23	0·22	14	14	
3. Benzaldehyd	106	1·01	1·08	0·35	0·59	0·95	1·02	45	49	[3]
o-Fluorbenzaldehyd	124	1·20	1·22	0·23	—	0·97	0·99	29	—	
m-Fluorbenzaldehyd		0·98	1·01	0·26	—	0·79	0·82	33	—	
p-Fluorbenzaldehyd		1·02	1·08	0·28	—	0·82	0·87	35	—	
4. Nitrobenzol	123	0·82	0·80	0·39	0·74	0·67	0·65	45	55	[4]
o-Fluornitrobenzol	141	1·82	1·93	0·59	0·68	1·29	1·37	70	50	
m-Fluornitrobenzol		0·75	0·81	0·34	0·63	0·53	0·57	40	46	
p-Fluornitrobenzol		0·99	1·13	0·40	0·74	0·70	0·80	48	54	
2, 4-Difluornitrobenzol	159	1·14	1·17	0·38	0·71	0·72	0·74	46	52	
2, 5-Difluornitrobenzol		1·04	1·10	0·32	0·65	0·65	0·69	38	47	

[1]) K. v. Auwers, Lieb. Ann. **419**, 104. 1919. Vgl. auch Weegmann, Z. physikal. Ch. **2**, 218. 1888. Timmermanns und Martin, J. Chim. physique **23**, 747. 1927. [2]) R. Nasini und O. Bernheimer, Gazz. **15**, 85. 1885. Die neueren Werte von A. Cotton und H. Mouton mit den Dichtewerten von Jaeger (Z. anorg. Ch. **101**, 129. 1928) ergeben fast gleiche Ziffern. [3]) K. v. Auwers und F. Eisenlohr, J. pr. Ch. (2) **82**, 119. 1910. [4]) F. Kahlbaum, Z. physikal. Ch. **26**, 646. 1898. Vgl. auch A. Falk, J. Am. chem Soc. **31**, 809. 1909.

Tabelle 5. (Fortsetzung.)

Tabelle 5. (Fortsetzung.)

	Mol-Gew.	EM_α	EM_D	E $(M_\beta - M_\alpha)$	E $(M_\gamma - M_\alpha)$	$E\Sigma M_\alpha$	$E\Sigma M_D$	$E\Sigma$ $(M_\beta - M_\alpha)$ %	$E\Sigma$ $(M_\gamma - M_\alpha)$ %	Zitat
5. Anilin	93	0·75	0·82	0·28	0·51	0·81	0·88	36	41	[1]
o-Fluoranilin	111	1·13	1·05	0·20	0·17	1·02	0·95	25	14	
m-Fluoranilin	—	0·73	0·65	0·21	0·39	0·66	0·59	27	31	
p-Fluoranilin	—	0·15	— 0·04	0·33	— 0·07	0·14	— 0·04	42	— 6	
2, 5-Difluoranilin	129	0·73	0·58	0·15	0·30	0·57	0·45	19	24	
6. Benzoesäureäthylester	150	0·78	0·73	0·21	0·37	0·52	0·49	23	25	[2]
o-Fluor-äthylester	168	0·76	—	0·09	—	0·45	—	10	—	
m-Fluor-äthylester	—	0·74	0·73	0·18	0·37	0·44	0·43	19	25	
p-Fluor-äthylester	—	0·85	0·83	0·12	0·24	0·51	0·49	13	16	
7. Benzonitril	111	0·91	0·95	0·20	0·31	0·88	0·92	26	25	[3]
m-Fluorbenzonitril	129	1·21	—	0·11	0·16	1·00	—	14	13	
p-Fluorbenzonitril	—	1·17	1·23	0·14	0·30	0·92	1·12	18	24	
8. α-Fluornaphthalin	146	2·08	2·25	0·58	0·67	1·42	1·54	52	37	
α-Chlornaphthalin	162	2·01	2·10	0·60	1·10	1·24	1·29	50	56	[4]
α-Bromnaphthalin	207	1·96	2·10	0·69	1·21	0·95	1·01	53	58	

[1]) K. v. Auwers und F. Kraul, Z. physikal. Ch. **116**, 459. 1925. [2]) H. Landolt, Pogg. Ann. **122**, 545. 1864. Vgl. auch J. S. Lumsden, J. chem. Soc. London **87**, 94. 1905. K. v. Auwers und F. Eisenlohr, J. pr. Ch. (2) **82**, 65. 1910. [3]) A. Brühl, Z. physikal. Ch. **16**, 193. 1895. [4]) Nach K. v. Auwers und F. Frühling (Lieb. Ann. **422**, 200. 1919) betragen die Exaltationen:

	$EM\alpha$	EM_D	E $(M_\beta - M_\alpha)$	E $(M_\gamma - M_\alpha)$	$E\Sigma M_\alpha$	$E\Sigma M_D$	$E\Sigma_{\beta-\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma-\alpha}$
α-Chlornaphthalin	2·03	2·07	0·69	1·19	1·25	1·24	58	61
α-Bromnaphthalin	1·85	2·11	0·68	1·21	0·91	0·99	63	58

Die Abweichungen sind unerheblich. Unsere Messungen ergaben:

	t	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t	Prisma
α-Chlornaphthalin	16	1·1973	1·62663	1·63540	1·65748	1·67831	II d
α-Bromnaphthalin	17	1·4856	1·65048	1·65925	1·68307	1·70513	II d

die Fluornitrobenzole mit Nitrobenzol. Hier scheint sich allerdings ein gewisser Einfluss der *o*-Substitution zu zeigen, der jedoch bei den Swartsschen Messungen nicht zum Ausdruck kommt. Dieser Einfluss der Stellung der Substituenten zueinander ist bei den Fluoranilinen noch deutlicher. Insbesondere zeigt *p*-Fluoranilin ausserordentlich kleine Exaltationen. Auch hier stimmen die Swartsschen Werte für *o*- und *p*-Fluoranilin besser mit der *m*-Verbindung und damit mit Anilin selbst überein als die Messungen Pillarskys. Sehr gut ist ferner die Übereinstimmung bei den Fluorbenzoesäureäthylestern von Swarts, und recht befriedigend auch bei den beiden bekannt gewordenen Fluorbenzonitrilen. Selbst im Falle des *α*-Fluornaphthalins, bei dem sich, wie auch A. Parts[1]) vermutete, eine grosse Exaltation ergibt, zeigt die Zusammenstellung mit *α*-Chlor- und *α*-Bromnaphthalin, dass die Exaltationen der Fluorverbindung sich der der Chlor- und Bromverbindung ausgezeichnet anpassen.

Sieht man von den drei Fluorbrombenzolen ab, die im Zusammenhang mit anderen bromierten Fluorverbindungen noch näher untersucht werden sollen, so haben sich also die neuen Werte für die Atomrefraktionen des Fluors für alle bisher gemessenen aromatischen Fluorverbindungen bewährt.

Aus Tabelle 6 ergibt sich im einzelnen folgendes: Die Fluoride der normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffe stimmen mit ihren Grundkörpern recht gut überein. Auch bei den fluorierten Alkoholen sind die Exaltationen klein wie beim Alkohol selbst. Allerdings scheint sich ein Einfluss des zweiten Fluoratoms geltend zu machen. Dieser wird bei Difluoressigsäure besonders auffällig. Obwohl deren Exaltationen beträchtlich über denjenigen von Essigsäure liegen, dürften sie doch ausserhalb der Messungsfehler sein; denn auch bei den fluorierten Essigestern zeigt sich ein besonderer Einfluss des zweiten und dritten Fluoratoms. Bemerkenswert ist, dass der Einfluss des Fluors ein anderer ist, ob es am Äthylrest oder am Acetylrest sitzt. Bei den Derivaten des Toluols mit aliphatisch gebundenem Fluor gleichen die Exaltationen dem Grundkörper, ebenso wie das bei den beiden bisher gemessenen fluorierten Methylcyclohexanen der Fall ist. *p*-Nitrotrifluortoluol zeigt grosse Ähnlichkeit mit Nitrobenzol als Grundkörper. Ob der *α*-Fluorzimtsäuremethylester genügend genau gemessen ist, lässt sich schwer sagen; jedenfalls zeigt sein Grundkörper andere Exaltationen.

Von den Swartsschen Messungen an aliphatischen Fluorverbindungen wurde in Tabelle 6 nur eine Auswahl zusammengestellt. Insbesondere sei darauf hingewiesen, dass sich die Werte der fluorierten und gemischt halogenierten Äthylene noch nicht auswerten lassen.

Die Übereinstimmung der gemessenen und der mit den neuen Fluorwerten berechneten Molekularrefraktionen ist jedenfalls auch bei den aliphatischen Verbindungen gut.

---

[1]) A. Parts, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 265. 1930.

Tabelle 6.

Exaltationen und spezifische Exaltationen aliphatischer Verbindungen.

	Mol-Gew.	EM_α	EM_D	E $(M_\beta - M_\alpha)$	E $(M_\gamma - M_\alpha)$	$E\Sigma M_\alpha$	$E\Sigma M_D$	$E\Sigma$ $(M_\beta - M_\alpha)$ %	$E\Sigma$ $(M_\gamma - M_\alpha)$ %	Zitat[1]
1. *n*-Pentan	72	— 0·05	— 0·06	0·11	— 0·01	— 0·07	— 0·08	28	— 1	[2]
n-Amylfluorid	90	— 0·07	—	— 0·07	— 0·06	— 0·08	—	— 16	— 9	
n-Heptan	100	0·08	0·09	0·00	— 0·03	0·08	— 0·09	0	— 3	[2]
n-Heptylfluorid	118	0·10	0·10	— 0·06	— 0·08	0·08	0·09	— 10	— 9	
n-Octan	114	— 0·10	—	0·00	— 0·02	— 0·09	—	0	— 9	LB
n-Octylfluorid	132	0·17	0·16	— 0·06	— 0·07	0·13	0·12	— 10	— 7	
2. Äthylalkohol	46	— 0·18	— 0·18	0	0	— 0·39	— 0·39	0	0	LB
Fluoräthylalkohol	64	0·03	—	— 0·06	— 0·05	0·05	—	— 32	— 16	
Difluoräthylalkohol	82	0·21	—	— 0·03	— 0·04	0·26	—	— 16	— 12	
3. Aceton	58	0·08	0·09	0·01	0·02	—	0·16	—	—	[3]
α, α-Difluoraceton	76	—	0·50	—	—	—	0·66	—	—	[4]
4. Essigsäure	60	0·02	0·02	0·01	0	0·03	0·03	5	0	LB
Difluoressigsäure	78	0·52	0·51	— 0·05	— 0·07	0·67	0·65	— 23	— 20	

[1]) LB = LANDOLT-BÖRNSTEIN. [2]) A. KARVONEN, Suomen Kemistilethi **3**, 101. 1930. Chem. Ztrblt. **1931**, I, 3344. [3]) F. EISENLOHR, Z. physikal. Ch. **75**, 588. 1910. [4]) Y. DÉSIRANT, Bl. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences (5) **15**, 966. 1929. Chem. Ztrblt. **1930**, I, 1460.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	Mol-Gew.	EM_α	EM_D	E $(M_\beta - M_\alpha)$	E $(M_\gamma - M_\alpha)$	$E\Sigma M_\alpha$	$E\Sigma M_D$	$E\Sigma$ $(M_\beta - M_\alpha)$ %	ΣE $(M_\gamma - M_\alpha)$ %	Zitat
5. Essigsäureäthylester	88	0·05	0·04	0	— 0·01	0·06	0·05	0	— 18	LB
Fluoräthylessigsäureester	106	0·95	—	— 0·05	— 0·08	0·67	—	— 14	— 14	
Fluoressigsäureäthylester	106	0·10	0·09	— 0·04	— 0·07	0·09	0·08	— 11	— 12	
Difluoressigsäureäthylester	124	0·43	—	— 0·04	— 0·09	0·35	—	— 11	— 16	
Difluoräthylessigsäureester	124	0·43	—	— 0·03	— 0·02	0·35	—	8	— 3	
Trifluoressigsäureäthylester	142	0·86	—	— 0·05	— 0·09	0·61	—	— 14	— 15	
6. Toluol	92	0·15	0·14	0·08	0·06	0·16	0·15	10	5	Tab. 2
α, α-Difluortoluol	128	0·05	0·03	0	— 0·02	0·04	0·02	0	— 2	
α, α, α-rifluortoluol	146	0·15	0·09	— 0·06	— 0·13	0·10	0·06	— 8	10	
p-Fluor-α, α, α-trifluortoluol	164	0·20	—	— 0·05	— 0·08	0·12	—	— 6	— 6	
7. Methylcyclohexan	129	0·13	0·13	0·03	0·05	0·13	0·13	+ 6	+ 6	[1]
α, α-Difluormethylcyclohexan	165	0·17	0·07	— 0·13	— 0·19	0·10	0·04	— 26	— 23	
α, α, α-Trifluormethylcyclohexan	183	0·18	0·07	— 0·12	— 0·20	0·10	0·04	— 24	— 23	
8. Nitrobenzol	123	1·18	1·10	0·39	0·74	0·96	0·90	45	55	[2]
p-Nitrotrifluortoluol	177	1·16	—	0·23	0·44	0·66	—	25	30	
9. Zimtsäuremethylester	161	3·52	3·49	0·07	2·33	2·18	2·17	6	32	LB
α-Fluorzimtsäuremethylester	179	1·18	—	1·07	1·92	0·66	—	1	11	

[1]) F. Eisenlohr und G. Gorr, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 18, Heft 9, S. 26. 1925. [2]) F. Kahlbaum, Z. physikal. Ch. **26**, 646. 1898. Vgl. auch A. Falk, J. Am. chem. Soc. **31**, 809. 1909.

Präparate und Bemerkungen zu ihrer Messung.

Alle zur Messung benutzten Präparate wurden durch mehrfache Destillation, meist unter vermindertem Druck gereinigt. Während über die Darstellung einiger der in Tabelle 1 angeführten Verbindungen bereits an anderer Stelle berichtet wurde, seien über die Gewinnung anderer folgende Angaben gemacht.

1. *m*-Fluorbenzylchlorid und *m*-Fluorbenzalchlorid[1]) (WINKELMÜLLER).

In je 22 g *m*-Fluortoluol wurde während des Kochens unter Rückfluss trockenes Chlor eingeleitet. Bei 147° war die dem Fluorbenzylchlorid entsprechende Gewichtszunahme erreicht, diejenige des Fluorbenzalchlorids bei 190°. In beiden Fällen wurde das Reaktionsprodukt nach Abtrennen eines Vorlaufs im Vakuum mit WIDMER-Aufsatz destilliert. Erhalten wurden 17 g vorgereinigtes *m*-Fluorbenzylchlorid vom $Sdp._{13}$ 65° bis 66°, entsprechend 59 % Ausbeute [Siedepunkt der reinen Verbindung: $Sdp._{23}$ 73° (korr.)] und 36 g rohes *m*-Fluorbenzalchlorid vom $Sdp._{13}$ 78° bis 82°, d. h. quantitative Ausbeute (Siedepunkt der reinen Verbindung: $Sdp._{14}$ 81·5°):

0·1877 g Sbst.	0·3936 g CO_2	0·0709 g H_2O
C_7H_6FCl (144·5)	ber. C 58·1 H 4·2	gef. C 57·2 H 4·2
0·2829 g Sbst.	0·4759 g CO_2	0·0719 g H_2O
$C_7H_5FCl_2$ (179)	ber. C 46·9 H 2·8	gef. C 45·9 H 2·8.

2. Fluorbrombenzole (PILLARSKY).

Während *p*-Fluorbrombenzol mehrfach dargestellt worden war und seine Gewinnung nach dem Borfluoridverfahren sowie durch Bromierung von Fluorbenzol kürzlich veröffentlicht wurde[2]), wurden *o*- und *m*-Fluorbrombenzol erstmalig erhalten. Inzwischen beschrieben E. BERGMANN, L. ENGEL und ST. SÁNDOR[3]) die Darstellung von *o*-Fluorbrombenzol nach dem Borfluoridverfahren.

m-Bromphenyldiazoniumborfluorid wurde in weissen Nadeln vom Zersp. 141° in 86 %iger Ausbeute aus *m*-Bromanilin erhalten:

0·1320 g Sbst.	11·7 cm³ N (21° 761 mm)[4])
$Br(C_6H_4N_2).BF_4$ (271)	ber. N 10·3 gef. N 10·3.

Die ruhig verlaufende Zersetzung lieferte *m*-Fluorbrombenzol als farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{764}$ 149° bis 151° in einer Ausbeute von 78 %:

0·2151 g Sbst.	0·3230 g CO_2	0·0456 g H_2O
C_6H_4FBr (175)	ber. C 41·1 H 2·3	gef. C 41·0 H 4·2

[1]) Die *o*- und *p*-Verbindung wurden von I. J. RINKES als Zwischenprodukte erhalten (vgl. Anm. 1, S. 417). [2]) G. SCHIEMANN und R. PILLARSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1343 bis 1344. 1931. [3]) E. BERGMANN, L. ENGEL und ST. SÁNDOR, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 120. 1930. Vgl. R. PILLARSKY, Diss., S. 27. Hannover 1930. [4]) Methode siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3042. 1929.

3. Fluorphenole und ihre Äther (Kühne).

Die unmittelbare Darstellung der Fluorphenole aus den Aminophenolen nach dem Borfluoridverfahren scheiterte daran, dass die Löslichkeit der Oxyphenyldiazoniumborfluoride infolge der freien *OH*-Gruppe zu gross ist. Auch die Methoxy- und Äthoxyphenyldiazoniumborfluoride wurden aus den Anisidinen und Phenetidinen nur beim Arbeiten in sehr konzentrierten Lösungen in befriedigender Ausbeute erhalten. Von den je drei isomeren Diazoniumborfluoriden sind die *m*-Salze weniger beständig, insbesondere zersetzen sie sich bei Lichtzutritt innerhalb weniger Stunden. *m*-Fluoranisol ist neu; seine Eigenschaften entsprechen denen der anderen Fluoranisole[1]). Da die Verseifung mit Aluminiumchlorid, die von F. Swarts[2]) und I. J. Rinkes[1]) an den Fluorphenetolen vorgenommen worden ist, ohne dass allerdings Ausbeuten angegeben wurden, unbefriedigend verlief, wurde sie mit Jodwasserstoffsäure durchgeführt.

a) Fluoranisole. *o*-Methoxyphenyldiazoniumborfluorid vom Smp. 97° und Zersp. 125° wurde in weissgrünen kleinen Nadeln in einer Ausbeute von 52% aus reinem *o*-Anisidin vom $Sdp._{12}$ 97° bis 98° erhalten:

0·3034 g Sbst. 33·5 cm³ *N* (21° 752 mm)
$C_7H_7ON_2BF_4$ (222) ber. *N* 12·6 gef. *N* 12·7.

Die trockene Zersetzung von 100 g dieses Salzes musste durch Erwärmen im Gang gehalten werden. Durch Wasserdampfdestillation des Kolbenrückstands und Ausäthern des Destillats wurden 36 g *o*-Fluoranisol vom $Sdp._{12}$ 59·2°, $Sdp._{17}$ 64° und Smp. −39° erhalten, d. h. eine Ausbeute von 67%, bezogen auf Diazoniumsalz.

Das zur Darstellung von *m*-Fluoranisol benötigte *m*-Anisidin wurde aus *m*-Nitrophenol durch Methylierung und Reduktion des erhaltenen *m*-Nitroanisols dargestellt, $Sdp._{12}$ 127° bis 129°, etwa 80% Ausbeute.

Der Zersetzungspunkt des in 82%iger Ausbeute erhaltenen *m*-Methoxyphenyldiazoniumborfluorids betrug 68°. Bei 2tägigem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zersetzte es sich von selbst:

0·3061 g Sbst. (1 Tag nach der Darstellung) 31·6 cm³ *N* (20° 760 mm)
$C_7H_7ON_2 . BF_4$ (222) ber. *N* 12·6 gef. *N* 12·0.

---

[1]) I. J. Rinkes, Chem. Weekbl. **9**, 778 bis 783. **14**, 952. **16**, 206. Chem. Ztrblt. **1912**, II, 1441. **1914**, II, 1432. **1919**, I, 820. F. Swarts, Rec. Trav. chim. **35**, 135. Chem. Ztrblt. **1916**, I, 207. E. L. Holmes und C. K. Ingold, J. chem. Soc. London **1926**, 1328. Chem. Ztrblt. **1926**, II, 1137. C. K. Ingold und E. W. Smith, J. chem. Soc. London **1927**, 1690. Chem. Ztrblt. **1927**, II, 1947. [2]) F. Swarts, Bl. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences **1913**, 244 bis 278. Chem. Ztrblt. **1913**, II, 760.

Durch ruhig verlaufende trockene Zersetzung von 55 g Diazoniumsalz wurden 20 g *m*-Fluoranisol vom $Sdp._{12}$ 47°, $Sdp._{15}$ 51°, Smp. −35° in einer Ausbeute von 64 % erhalten, die durch Wasserdampfdestillation und nachfolgende Vakuumdestillation gereinigt wurden:

0·0953 g Sbst.	0·2330 g CO_2	0·0530 g H_2O[1]
0·1848 g Sbst.	0·3392 g AgJ (ZEISEL)	
C_7H_7OF (126)	ber. C 66·7 H 5·6 CH_3O 24·6	
	gef. C 66·7 H 6·2 CH_3O 24·3.	

p-Methoxyphenyldiazoniumborfluorid wurde in 85 %iger Ausbeute als rein weisse Kristallnadeln vom Smp. 100° und Zersp. 139° erhalten:

0·3076 g Sbst.	33·1 cm³ N (23° 762 mm)
$C_7H_7ON_2BF_4$ (222)	ber. N 12·6 gef. N 12·4.

Es ergab *p*-Fluoranisol vom $Sdp._{13}$ 50·7°, $Sdp._{19}$ 57·2° und Smp. −45° in 67 %iger Ausbeute.

2-Fluor-1·4-kresolmethyläther (ROSELIUS). Das zur Darstellung dieser Verbindung benötigte 3-Amino-4-methoxy-1-methylbenzol vom Smp. 50° bis 51° wurde durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung nach DE KRIES[2]) mit Eisen und Essigsäure (1:5) erhalten. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure trat in erheblicher Menge Chlorierung ein. Da bei der Nitrierung von *p*-Kresolmethyläther in Eisessig mit rauchender Salpetersäure ($D = 1·50$) auch bei tiefer Temperatur (höchstens +10°, da sonst Dinitrierung überwiegt) teilweise Verseifung eintrat, musste ein Teil der Reaktionsprodukte erneut methyliert werden. Aus 100 g *p*-Kresolmethyläther wurden so 44 g 3-Nitro-4-methoxy-1-methylbenzol vom $Sdp._{20}$ 166° bis 167° unmittelbar, und weitere 38·5 g durch Nachmethylierung mittels Dimethylsulfats, d. h. im ganzen 60 % Ausbeute erhalten.

Aus 22 g Amin wurden durch Diazotieren in konzentrierter salzsaurer Lösung bei 0° 31 g 4-Methoxy-1-toluyl-3-diazoniumborfluorid vom Smp. 116° und Zersp. 120° bis 122° gewonnen, d. h. eine Ausbeute von 82 %. Die Zersetzung von 35 g dieses Salzes verlief in 48 %iger Ausbeute und lieferte 10 g 3-Fluor-4-methoxy-1-methylbenzol, das durch Wasserdampfdestillation und Vakuumdestillation gereinigt wurde. $Sdp._{12}$ 72°:

0·1788 g Sbst.	0·4502 g CO_2	0·1053 g H_2O
C_8H_9OF (140)	ber. C 68·5 H 6·5	
	gef. C 68·7 H 6·6.	

---

[1]) Das $CaCl_2$-Rohr war nach der Verbrennung etwas durch HF-Dämpfe angegriffen, was wohl den etwas hohen H-Wert erklärt. [2]) DE KRIES, Rec. Trav. chim. **28**, 288. 1909.

b) Fluorphenetole. Das sehr beständige *o*-Äthoxyphenyldiazoniumborfluorid vom Smp. 105° und Zersp. 135° wurde in 69 %iger Ausbeute erhalten:

0·3005 g Sbst.	31·8 cm³ N (24° 762 mm)
$C_8H_9ON_2.BF_4$ (236)	ber. N 11·9 gef. N 12·2.

o-Fluorphenetol wurde daraus in nur 35 %iger Ausbeute erhalten und durch Wasserdampfdestillation, Waschen mit Natronlauge und Vakuumdestillation gereinigt. $Sdp._{11}$ 63·9° bis 64·3°.

Dagegen betrug die Ausbeute an reinem *m*-Fluorphenetol immerhin 47 %. Es zeigte den $Sdp._{15}$ 65° bis 65·5° und den Smp. −27·5°. *m*-Äthoxyphenyldiazoniumborfluorid wurde in 75 %iger Ausbeute aus *m*-Phenetidin erhalten. Sein tiefer Zersetzungspunkt von 70° erklärt seine auffällig geringe Haltbarkeit:

0·3026 g Sbst.	31·2 cm³ N (23° 754 mm)
$C_8H_9ON_2.BF_4$ (236)	ber. N 11·9 gef. N 11·8.

In gleicher Ausbeute wurde *p*-Äthoxyphenyldiazoniumborfluorid vom Smp. 84° und Zersp. 105° dargestellt:

0·2840 g Sbst.	29·2 cm³ N (21° 761 mm)
$C_8H_9ON_2.BF_4$ (236)	ber. N 11·9 gef. N 12·0.

Daraus entstand in 50 %iger Ausbeute *p*-Fluorphenetol vom $Sdp._{18}$ 71° und Smp. −8·5°.

c) Fluorphenole[1]. Diese wurden sowohl aus den Fluoranisolen wie aus den Fluorphenetolen durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure der Dichte 1·96 im Ölbad dargestellt. Obwohl sich bei Anwendung von 2 Mol HJ nur etwa ein Fünftel der verwendeten Menge des Phenoläthers umsetzte, wurde nicht mehr Säure genommen, zumal die Ausgangsverbindungen gut zurückzugewinnen waren. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf umgesetzte Mengen. Bei der Destillation der Fluorphenole wurden ein $CaCl_2$-Rohr und ein P_2O_5-Rohr zwischen Wasserstrahlpumpe und Vorlage, sowie ein $CaCl_2$-Rohr vor die Siedekapillare geschaltet. Ebenso wurde bei Bestimmung der Brechungsexponenten sorgfältig Feuchtigkeit ausgeschlossen. Zu diesem Zweck wurde der Messtrog mit einem einfach durchbohrten

[1] I. J. Rinkes, Chem. Weekbl. **14**, 955. 1912. F. Swarts, Bl. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences **1912**, 481. **1913**, 211, 241. Chem. Ztrblt. **1912**, II, 1964. **1913**, 761. Vgl. auch H. H. Hodgson und J. Nixon, J. chem. Soc. London **1929**, 1632. **1930**, 1086, 1868. Chem. Ztrblt. **1929**, II, 3129. **1930**, II, 1980, 3396.

Gummistopfen verschlossen, der ein P_2O_5-Rohr sowie einen Glashahn trug. Nach Einfüllen des Fluorphenols wurde er ausgesaugt und einige Zeit verschlossen stehen gelassen. So wurden scharfe Linien beobachtet, die sich auch nach längerer Zeit nicht verschoben:

o-Fluorphenol vom $Sdp._{14}$ 52·9° und Smp. 16·1° wurde in 75%iger Ausbeute aus *o*-Fluorphenetol erhalten,

m-Fluorphenol vom $Sdp._{14}$ 76·8° und Smp. 13·7° in 72%iger Ausbeute aus *m*-Fluoranisol und -phenetol,

p-Fluorphenol vom $Sdp._{12}$ 74° bis 75° und Smp. 46·5° in ebenfalls 72%iger Ausbeute aus Fluoranisol. Messung des letzteren siehe bei Swarts, Tabelle 3. (Anm. 3, S. 397).

4. Fluorbenzaldehyde (Roselius).

Ausser auf dem von Rinkes[1]) angegebenen Wege der Chlorierung von Fluortoluolen (Winkelmüller) wurden die Fluorbenzaldehyde, von denen die *m*-Verbindung neu ist, durch Oxydation der Fluortoluole mit Chromylchlorid dargestellt. Die Ausbeuten bei der Darstellung der Fluortoluole[2]) konnten verbessert werden. An Toluyldiazoniumborfluoriden wurden folgende Ausbeuten erreicht: *o*: 82%, *m*: 76%, *p*: 59%. Die Zersetzungen lieferten Ausbeuten zwischen 88 und 96%. Auf die Mischung der Fluortoluole mit der 6fachen Menge Schwefelkohlenstoff wurde eine Lösung von 2 Mol Chromylchlorid in der 5- bis 8fachen Menge Schwefelkohlenstoff in der Kälte zur Einwirkung gebracht. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen schokoladenbraunen Doppelverbindungen wurden in Eiswasser unter SO_2-Einleiten zersetzt. Alle drei Aldehyde riechen benzaldehydartig und stechend, erzeugen auf der Haut starkes Brennen und Rötung und oxydieren sich an der Luft leicht zu den entsprechenden Fluorbenzoesäuren.

Aus 45 g *o*-Fluortoluol wurden 13·8 g *o*-Fluorbenzaldehyd erhalten (d. h. 27·5% Ausbeute), die mit Wasserdampf destilliert, getrocknet und im Vakuum destilliert wurden. $Sdp._{36}$ 80·5°.

23 g *m*-Fluortoluol ergaben 6·8 g *m*-Fluorbenzaldehyd entsprechend 30% Ausbeute. $Sdp._{26}$ 76°:

0·0984 g Sbst.	0·2442 g CO_2	0·0408 g H_2O
C_7H_5OF (124)	ber. C 67·8 H 4·1	gef. C 67·7 H 4·6.

[1]) I. J. Rinkes, Chem. Weekbl. **16**, 210 bis 211. 1919. Chem. Ztrblt. **1919**, I, 820. [2]) G. Schiemann, III. Mitteilung: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1798. 1929.

Aus 40 g *p*-Fluortoluol konnten 25 g *p*-Fluorbenzaldehyd dargestellt werden (d. h. 56 % Ausbeute). $Sdp._{752}$ 174·5° bis 175°, $Sdp._{74}$ 104·5°.

5. *m*-Fluoranilin (Winkelmüller).

Aus 18 g *m*-Fluornitrobenzol[1]) wurden durch Reduktion mit Zinnchlorür 12·5 g entsprechend 88 % *m*-Fluoranilin vom $Sdp._{18}$ 82·3° (korr.) als schwach gelbliche, bald sich bräunende Flüssigkeit erhalten.

Am Schluss möchte ich nicht verfehlen, Herrn Geheimrat K. v. Auwers sowie Herrn Prof. Wilh. Biltz besten Dank zu sagen für verschiedene Hinweise grundsätzlicher Art sowie Herrn Prof. Wilh. Klemm für einzelne Ratschläge. Für Unterstützung durch Institutsmittel danke ich Herrn Prof. A. Skita und für das Nachrechnen der Tabellen besonders meinem Assistenten Herrn Dipl.-Ing. W. Winkelmüller.

Hannover, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule.

[1]) G. Schiemann und R. Pillarsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3041. 1929, die dort erzielte Ausbeute an Diazoniumsalz konnte noch erhöht werden.

Über die Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation. I.

Von

Max Ulmann.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hess.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 8. 31.)

Es wird eine auf dem Prinzip der isothermen Destillation beruhende Hochvakuumapparatur zur direkten Messung osmotischer Drucke beschrieben, bei welcher in Anlehnung an die bekannten Versuche von E. Askenasy mit Hilfe eines Jenaer Glasfiltertiegels (poröse Platte) der Vorgang der Destillation bequem messbar gestaltet ist.

1. Einleitung.

Im Rahmen der Untersuchungen über natürliche höhermolekulare Stoffe, wie Cellulose, Stärke, Kautschuk, Proteine und andere haben die Methoden zur Bestimmung ihrer Molekulargewichte bzw. Micellargewichte besondere Bedeutung. Auf diesem Gebiet sind die klassischen Methoden vielfach wegen der Kleinheit der zu beobachtenden Temperatureffekte unsicher. Ausserdem besteht bei den Methoden, die auf der Bestimmung der Siedepunkterhöhung beruhen, die Gefahr des Auftretens von Zersetzungserscheinungen und anderen Veränderungen innerhalb der untersuchten Lösungen und bei der Methode der Gefrierpunktserniedrigung die Möglichkeit von Mischphasenbildung, Kristallisationsverzögerung und anderen Störungen[1]).

---

[1]) Die grundsätzliche Brauchbarkeit kryoskopischer Bestimmungen bei höhermolekularen Stoffen wird bezweifelt von K. H. Meyer und H. Mark (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1939. 1928) und H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy und R. Signer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2575. 1928). Auf die Bildung von Mischphasen bei Kautschuklösungen weisen hin R. Pummerer (Kautschuk 5, 129. 1929), R. Pummerer, A. Andriessen und W. Gündel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2628. 1929) und R. Pummerer, H. Nielsen und W. Gündel (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2167. 1927). Dass bei kristallisierten Celluloseacetaten zu beobachtende Gefrierpunktserniedrigungen auf Kristallisationsverzögerung zurückzuführen seien, wie K. Freudenberg, E. Bruch und H. Rau (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3078. 1929) vermuten, ist von E. Garthe und K. Hess (Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 882. 1931) widerlegt worden.

Eine gewisse Bedeutung dürfte den verschiedenen Diffusionsmethoden zur Erforschung von Teilchengrössen lyophiler Kolloide zukommen. Vorläufig lassen sich aber, wie z. B. Untersuchungen von Krüger und Grunsky[1]) an Lösungen von Celluloseestern, oder von Svedberg[2]) bei Proteinen zeigen, die vom Fickschen Gesetz beobachteten Abweichungen nicht eindeutig erklären und somit die Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Teilchengrösse nicht klar herausarbeiten.

Von verschiedenen Seiten[3]) vorgeschlagene Auswertung viscosimetrischer Messungen zur Bestimmung von Teilchengrössen, sind allein schon wegen Unkenntnis des Ineinandergreifens der verschiedenen, die Erscheinung der Viscosität bedingenden Faktoren, anfechtbar, was besonders von Hess und Mitarbeitern[4]) betont wird. Auf mangelnde Parallelität zwischen Änderung der Viscosität und des Diffusionskoeffizienten bei Celluloseesterlösungen weisen Krüger und Grunsky[5]) hin. Büchner und Samwell[6]) folgern auf Grund osmotischer Messungen, dass ein Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht nicht besteht.

Es ist auch möglich, die direkte Bestimmung osmotischer Drucke bei Untersuchungen über Teilchengrössen zu verwerten. Bei derartigen Versuchen unter Verwendung einer semipermeablen Membran stösst man aber in den meisten Fällen auf ausserordentliche experimentelle Schwierigkeiten, welche hauptsächlich in der Herstellung genügend widerstandsfähiger und genügend diffusibler halbdurchlässiger Membrane begründet sind[7]). Inhomogenitäten in dem verwandten Material, Adsorptionseffekte und andere unübersichtliche von der Membran und den zu untersuchenden Lösungen abhängige Erscheinungen

---

[1]) D. Krüger und H. Grunsky, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 115. 1930, hier auch ältere Literatur über Diffusionsmessungen. [2]) Zusammenfassung vgl. Th. Svedberg, Koll. Z. **51**, 10. 1930. Hier vollständige Literaturzusammenstellung über Ultrazentrifugierung. [3]) Vgl. E. Berl und R. Bütler, Z. Schiess- u. Sprengstoffwesen **5**, 82. 1910. J. Duclaux und E. Wollmann, Bl. Soc. chim. (4) **27**, 414. 1920. F. Baker, J. chem. Soc. London **103**, 1653. 1913. S. Arrhenius, Biochem. J. **11**, 112. 1917. H. Fikentscher und H. Mark, Koll. Z. **49**, 135. 1929. Vgl. auch H. Mark, Koll. Z. **53**, 37. 1930. Zusammenfassend: H. Staudinger, Koll. Z. **51**, 71. 1930, auch Z. physikal. Ch. (A) **153**, 391. 1931. [4]) K. Hess, C. Trogus, L. Akim und I. Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 408. 1931. I. Sakurada, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2027. 1930. I. Sakurada und K. Hess, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1174. 1931. [5]) D. Krüger und H. Grunsky, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 115. 1930. [6]) E. H. Büchner und P. J. P. Samwell, Proc. Acad. Amsterdam, **33**, 749. 1930. [7]) Vgl. A. Findlay, Der osmotische Druck. 1914.

machen sehr häufig exakte Messungen der osmotischen Drucke unmöglich[1]).

Bei der grossen Bedeutung die einer exakten Messung osmotischer Drucke zur Klärung einer Reihe wichtiger Probleme zukommt, vor allem zur Bestimmung von Molekular- bzw. Micellargewichten höher molekularer Stoffe oder von Kolloiden, erscheint es als dringend erwünscht, Verfahren anzuwenden, bei denen die Fehlerquellen und Schwierigkeiten obengenannter Art ausgeschaltet sind. Eine solche Möglichkeit dürfte sich in erster Linie in den Methoden der isothermen Destillation bieten. Diese Methoden sind von grosser theoretischer Übersichtlichkeit. Bei ihnen dient ein zwischen Lösung und Lösungsmittel befindlicher Raum gleichsam als ideal semipermeable Membran; er ist wohl für das Lösungsmittel passierbar, nicht aber für den gelösten Stoff.

Barger[2]), Signer[3]) u. a.[4]) haben Anordnungen beschrieben, um durch Messung von Volumenänderungen bei isothermer Destillation Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen. Aber diese Verfahren scheinen zur genauen Bestimmung von osmotischen Drucken verdünnter Lösungen höhermolekularer Verbindungen bzw. von Kolloiden nicht immer geeignet zu sein. Schon die lange Dauer einer Bestimmung (3 bis 4 Monate) wird auch die Anwendung der von Signer angegebenen Apparatur in vielen Fällen wegen der namentlich bei Kolloiden gegebenen Möglichkeit von Änderungen innerhalb der Lösung verbieten.

Treadwell[5]) sucht die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der die Kondensation von schwach übersättigtem Dampf von konstanter Konzentration an einem Tropfen der zu prüfenden Lösung erfolgt, wobei mit Hilfe einer Waage die Gewichtszunahme des Tropfens verfolgt wird. Wieweit sich diese Versuchsanordnung zur Ausführung von osmotischen Bestimmungen ausbauen lassen wird, lässt sich noch nicht beurteilen.

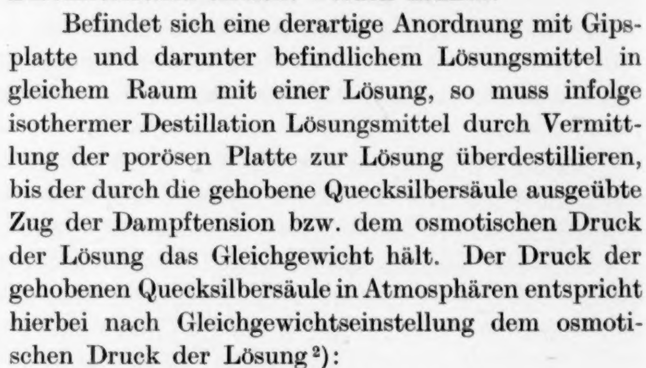
---

[1]) Bei Gegenwart von Elektrolyten erschwert das Auftreten von Donnan-Gleichgewichten die Auswertung der beobachteten Drucke. Über die Erscheinung der sogenannten abnormen Osmose vgl. K. Söllner (Z. Elektrochem. **36**, 36, 234. 1930. [2]) G. Barger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1754. 1904. J. chem. Soc. London **85**, 286. 1904. [3]) R. Signer, Lieb. Ann. **478**, 246. 1930. [4]) Vgl. K. Rast, Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1979. 1921. E. Berl und O. Hefter, Lieb. Ann. **478**, 235. 1930. [5]) W. D. Treadwell und A. Weisz, Helv. chim. Acta **14**, 609. 1931.

Ausser volumenometrisch und gravimetrisch kann der Vorgang der isothermen Destillation auch noch auf eine dritte Art gut messbar gestaltet werden, und zwar mit Hilfe einer schon von MAGNUS (1827) angegebenen und von E. ASKENASY[1]) näher beschriebenen Versuchsanordnung. Wird ein mit Wasser gefülltes, oben trichterförmig erweitertes und mit einer Gipsplatte verschlossenes Rohr in Quecksilber eingetaucht (vgl. Fig. 1), so steigt je nach der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers von der Gipsplatte das Quecksilber im Rohr mit bestimmter Geschwindigkeit nach oben, wobei Höhen bis über den Barometerstand erreicht werden können.



Fig. 1. Versuchsanordnung von E. ASKENASY.



Befindet sich eine derartige Anordnung mit Gipsplatte und darunter befindlichem Lösungsmittel in gleichem Raum mit einer Lösung, so muss infolge isothermer Destillation Lösungsmittel durch Vermittlung der porösen Platte zur Lösung überdestillieren, bis der durch die gehobene Quecksilbersäule ausgeübte Zug der Dampftension bzw. dem osmotischen Druck der Lösung das Gleichgewicht hält. Der Druck der gehobenen Quecksilbersäule in Atmosphären entspricht hierbei nach Gleichgewichtseinstellung dem osmotischen Druck der Lösung[2]):

$$P_{at} = hdg$$

(P = osmotischer Druck, h = Höhe der Quecksilbersäule, d = spez. Gewicht des Quecksilbers und g = Gravitationskonstante), oder $P_{mm} = h$ in Millimeter gehobene Quecksilbersäule.

Unter Verwendung der Anordnung von ASKENASY bietet sich somit eine Möglichkeit, den Vorgang der isothermen Destillation bequem messend zu verfolgen, und damit osmotische Druckwerte verschiedenster Lösungen direkt zu ermitteln ohne durch eine Membran bedingte Störungen befürchten zu müssen. Hierbei ist es nicht notwendig, bis zur Gleichgewichtseinstellung zu warten, sondern es kann bei geeigneter Versuchsleitung auf diesen Punkt extrapoliert werden.

FRAZER, PATRICK und ihre Mitarbeiter[3]) zeigen, dass es unter

---

[1]) E. ASKENASY, Verh. d. naturh.-med. Ver. Heidelberg, Neue Folge **5**, 325, 429. 1896/1897. [2]) Über die theoretische Ableitung der vorliegenden Gleichgewichtbedingungen vgl. W. NERNST, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 164. 1926. [3]) J. C. W. FRAZER und W. A. PATRICK, Z. physikal. Ch. (A) **130**, 691. 1927. R. V. TOWNEND, J. Am. chem. Soc. **50**, 2958. 1928. J. chem. Educat. **6**, 98. 1929. J. C. W. FRAZER, Coll. Symposium **7**, 259. 1930. F. T. MARTIN und L. H. SCHULTZ, J. physical Chem. **35**, 638. 1931.

Zugrundelegung des oben skizzierten Prinzips, wenn auch unter grossen experimentellen Schwierigkeiten, möglich ist, die osmotischen Drucke sehr verdünnter wässeriger Salzlösungen zu bestimmen. Nach diesem Verfahren, das die Autoren „porous disc method" nennen, ausgeführte Messungen an Kaliumchloridlösungen von 0·002 bis 0·005 Molen KCl in 1000 g Wasser weisen in einzelnen Fällen befriedigende Genauigkeit auf[1]). Es wird aber immer wieder auf die grosse Zahl von Störungsmöglichkeiten, besonders auf die Schwierigkeit der Erzielung völliger Luftfreiheit des Systems und der Temperaturkonstanthaltung hingewiesen. Neuerdings hat dagegen EICHELBERGER[2]) im Laboratorium von FRAZER und PATRICK mit einer ähnlichen Apparatur unter Verwendung einer neuartigen komplizierten Vorrichtung zur Temperaturregelung, welche das Konstanthalten der Temperatur bis zu $\pm 0{\cdot}0002°$ gewährleistet, gute Resultate erzielt. Als Lösungsmittel wird von ihm Benzol benutzt.

Trotzdem die Handhabung dieser osmotischen Methode nach den Ausführungen der Autoren für eine weitere Anwendung nicht sehr einladend ist, dürfte das Prinzip der Methode zur Untersuchung von Lösungen höhermolekularer Stoffe in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel allen anderen osmotischen Methoden überlegen sein. Bei der grossen Bedeutung osmotischer Messungen zur Bestimmung von Teilchengrössen[3]) ist es daher erwünscht, weitere Erfahrungen mit Anordnungen unter Benutzung der porösen Platte von ASKENASY zu sammeln und ihre Handhabung zu vereinfachen, um die Messungen mit denjenigen anderer Methoden zu vergleichen, die bisher zweifelhafte oder umstrittene Resultate ergeben haben.

Es ist gelungen, durch Verwendung eines Jenaer Filtertiegels für wässerige Lösungen eine Hochvakuumapparatur zu schaffen, die verhältnismässig schnell in messbereiten Zustand zu bringen ist, und die es ermöglicht, praktisch einwandfreie Bestimmungen auszuführen. Nachstehend wird der Aufbau und die Handhabung dieser Messanordnung kurz beschrieben und im Anschluss daran über einige an bekannten Substanzen ausgeführte Bestimmungen berichtet.

---

[1]) Jedoch betont FRAZER (Coll. Symposium 7, 259. 1930) S. 273: „The results ... are not to be taken as correct measurements for the osmotic pressure of the solutions mentioned." [2]) W. C. EICHELBERGER, J. Am. chem. Soc. 53, 2025. 1931. [3]) Vgl. auch WO. OSTWALD, Koll. Z. 49, 60. 1929, S. 73.

2. Die Apparatur.

Übersicht. Die zur Ausführung osmotischer Bestimmungen dienende Gesamtapparatur gliedert sich, wie Fig. 2 und 3 schematisch zeigen, in die Destillationsvorrichtung *A*, in welcher der Destillationsvorgang zwischen Lösung und Lösungsmittel stattfindet, eine Hilfsvorrichtung *C*, um Lösungsmittel unter die poröse Platte zu bringen, eine Anordnung *B*, zum Ein- und Ausbringen der zu untersuchenden Lösung und in eine Reihe weiterer Hilfsapparaturen. Letztere dienen in erster Linie zur Herstellung und Handhabung völlig luftfreier Lösungsmittel. Die Gesamtapparatur wird auf Hochvakuum gebracht. Hähne

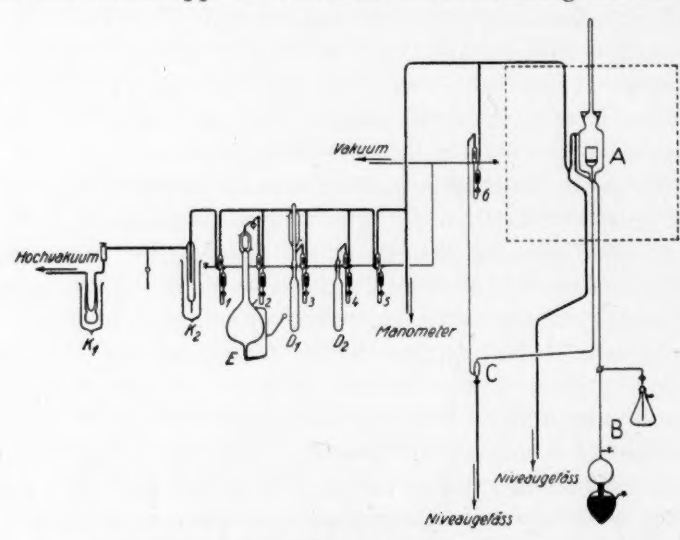


Fig. 2. Schematische Wiedergabe der Gesamtapparatur.

und Schliffe sind soweit wie möglich vermieden und die einzelnen Teile der Apparatur durch Quecksilberventile voneinander getrennt.

Die poröse Platte. Der wichtigste Teil der Messvorrichtung ist die poröse Platte *d* (Fig. 3), durch die der Vorgang der isothermen Destillation erst bequem messbar wird. Askenasy verwandte als Plattenmaterial Gips, Frazer und Patrick poröse Scheiben aus gleichen Teilen Glaspulver und Ton, die durch Erhitzen verfestigt wurden. Es ergab sich, dass für den vorliegenden Zweck die aus gesintertem Glas bestehenden Filterplatten von Schott u. Gen., Jena, ausgezeichnet geeignet sind. Ihre Verwendbarkeit wird vor allen Dingen dadurch bedingt, dass es möglich ist, die poröse, gesinterte

Glasmasse in kürzester Zeit von letzten Luftresten zu befreien. Dies ist von ausschlaggebender Bedeutung, erst durch Anwendung einer Filterplatte wird die vorliegende Bestimmungsmethode osmotischer Drucke allgemeiner Anwendbarkeit fähig. Es genügt in den meisten Fällen schon 5- bis 6stündiges Evakuieren, um eine Wassersäule unter der Platte zum Haften zu bringen, während dafür bei Verwendung von Glas-Tonplatten mehrere Wochen benötigt werden[1]). Die Verwendung von Adsorptionskohle erübrigt sich. Bei Zwischenschaltung einer Wassersäule trägt eine Filterplatte der Feinheit G 4 (mittlerer Porendurchmesser 5 bis 10 μ) leicht eine Quecksilbersäule von 200 mm und mehr über Atmosphärendruck. Ein weiterer Vorteil der Glasfilterplatte ist ihre hohe Widerstandsfähigkeit bei geringer Dicke und ihre gute Reinigungsmöglichkeit. Letzteres ist sehr wichtig, denn schon geringe Verunreinigungen der Platte können empfindliche Störungen im Destillationsvorgang hervorrufen.

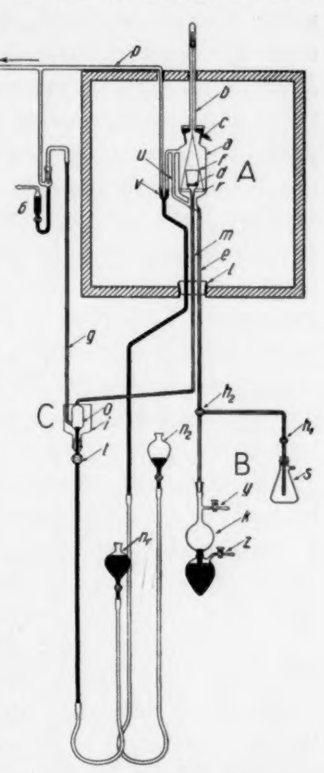


Fig. 3. Destillationsgefäss mit Einfüllvorrichtung.

Das Destillationsgefäss. Es wurde eine Filternutsche 3 G 4 von etwa 40 mm Höhe und 30 mm Plattendurchmesser (Dicke der Platte 2 mm) benutzt (Fig. 3f). Das Ansatzrohr besteht aus einer abwärts gehenden 560 mm langen Kapillare m von 2 mm Innendurchmesser, die in den Boden des Destillationsgefässes a, wie Fig. 3 zeigt, derart eingeschmolzen ist, dass der obere Rand des Tiegels vom Boden des Gefässes etwa 80 mm entfernt ist[2]). Neben der Kapillare m läuft eine zweite 800 mm lange Kapillare von gleichfalls 2 mm Innendurchmesser vom Boden des

[1]) Vgl. J. C. W. Frazer, loc. cit., S. 262. F. T. Martin und L. H. Schultz, loc. cit., S. 641. [2]) Eine hohe Lage des oberen Tiegelrandes ist wichtig, da beim Einbringen nicht völlig luftfreier Lösung in das Destillationsgefäss durch plötzliches Freiwerden von eingeschlossener Luft allzu leicht Lösung auf die Platte spritzt und damit natürlich jede Messung illusorisch macht.

Destillationsgefässes — durch einen Dreiweghahn h_2 unterbrochen — nach B, durch welche die Lösung eingeführt wird. Eine vom Boden des Destillationsgefässes aufsteigende und oben wieder einmündende Glasleitung u dient zu Kontrollmessungen der Standhöhe der Lösung im Gefäss a und verhindert gleichzeitig bei Fehlschaltung der Apparatur ein Überspritzen von Quecksilber auf die poröse Platte aus dem Quecksilberverschluss v. Durch den Verschluss v wird der Raum des Destillationsgefässes a von den übrigen Teilen der Apparatur abgetrennt, so dass ein störendes Wegdestillieren von Lösungsmitteln aus dem Destillationsraum vermieden wird, eine Störung, die bei der von FRAZER, PATRICK und Mitarbeitern benutzten Apparatur nach Aussage dieser Autoren besonders lästig ist[1]). Das Destillationsgefäss a hat eine Höhe von 140 mm und einen Durchmesser von 80 mm. Das Gefäss trägt oben einen mit Quecksilber gesicherten Verschluss c, von welchem ein 300 mm langes und 16 mm weites Glasrohr b ausgeht, das die Bewegungsvorrichtung des elektromagnetisch betätigten Platinrührers r einschliesst. Die untere Hälfte des Destillationsgefässes wird zweckmässig mit Hilfe eines Kathetometers volumenometrisch ausgemessen, um definierte Konzentrationsänderungen innerhalb der Apparatur vornehmen zu können. Die Glasleitung des Quecksilberverschlusses v und die Kapillaren m und e sind vermittels eines gemeinsamen Stopfens durch den Boden des Thermostaten geführt. Die Glasleitung t verbindet die Destillationsvorrichtung mit der übrigen Apparatur.

Der Thermostat. Der auch oben geschlossene Thermostat von etwa 200 Liter Inhalt besitzt an zwei einander gegenüberliegenden Seiten Glasfenster, durch welche das Destillationsgefäss zu beobachten ist (Beleuchtungsvorrichtung). Kaltwasserzufluss mit automatischem Abflussheber, Heizkörper, die durch einen grossen Toluoltemperaturregler über ein Relais automatisch bedient werden und ein durch einen Elektromotor getriebenen Rührer (in Fig. 2 und 3 sind diese Vorrichtungen nicht angegeben) ermöglichen es, die Temperatur auf

[1]) Vgl. J. C. W. FRAZER, loc. cit., S. 270. F. T. MARTIN und L. H. SCHULTZ, loc. cit., S. 645. — Wird bei einer über Raumtemperatur liegenden Temperatur gearbeitet, so muss das aus dem Thermostaten herausragende Rührerrohr b vor Abkühlung geschützt werden. Hierzu genügte bei den vorliegenden Versuchen die Wärmeausstrahlung eines zum Thermostaten-Rührersystem gehörenden elektrischen Widerstands. Ausserdem wurden in Höhe des Flüssigkeitsspiegels des Thermostaten eine mit Zellstoff gefüllte, zum Teil in das Wasser eintauchende Metallhülse über das Rührerrohr gesteckt.

$\pm 0{\cdot}002°$ konstant zu halten, wenn in der Nähe der Zimmertemperatur gearbeitet wird. Diese Temperaturkonstanz reichte vollständig aus[1]).

Die Einfüllvorrichtung. Zum Einführen der Lösung in das evakuierte Destillationsgefäss dient die Vorrichtung *B* (Fig. 2 und 3), bestehend aus dem Doppelgefäss *k* von 200 + 200 cm³ Inhalt, dessen unterer Teil mit Quecksilber gefüllt ist, dem Dreiwegehahn h_2, dem Hahn h_1 und der Saugflasche *s* von etwa 300 cm³ Inhalt.

Die Hilfsvorrichtung für die poröse Platte. Vorrichtung *C* (Fig. 2 und 3) dient zum Einbringen von entlüftetem Lösungsmittel unter die Glasfilterplatte. Sie besteht aus dem Sammelgefäss *o*, welches durch die seitliche Fortsetzung der Kapillare *m* mit dem Raum unter der Platte verbunden ist. *o* ist 60 mm hoch und hat einen Durchmesser von 32 mm. Ein 7 mm weites mit Quecksilber gefülltes Glasrohr führt abwärts zu dem Niveaugefäss n_1. An seinem oberen Ende trägt es den Hahn *t*. Seitlich führt eine Kapillare *g* nach aufwärts zum Quecksilberventil 6. Ihre Einmündungsstelle in *o* soll möglichst tief liegen, damit beim Verdrängen des in das Gefäss *o* hineindestillierten Lösungsmittels durch Heben von n_1 nur wenig Lösungsmittel in der Kapillare zurückgehalten wird. Zur Kühlung von *o* dient ein Kühlmantel *i*. Statt der Niveaugefässe n_1 und n_2 können auch mit der Wasserstrahlpumpe zu bedienende Vorrichtungen benutzt werden, die erstere Anordnung ermöglicht indessen eine schnellere Einstellung.

Lösungsmittelentlüfter und weitere Hilfsvorrichtungen. Die Messapparatur arbeitet nur dann völlig betriebssischer, wenn das unter der Destillationsplatte befindliche Lösungsmittel auch von den letzten Luftresten befreit ist. Sehr zweckmässig erweist sich hierzu ein von Taylor[2]) angegebener Apparat[3]) (Fig. 2 *E*). Dabei erwies es sich als vorteilhaft, das seitliche Ansatzröhrchen schräg anzubringen, um gekrümmte Teile, die beim Erhitzen leichter springen zu vermeiden[4]), ausserdem wurde der Apparat mit einem Quecksilberfänger zum Schutz der Destillationskolonne bei Versagen des Quecksilberventils 2 versehen. Zwei Gefässe von etwa 150 cm³ Inhalt, D_1 und D_2

---

[1]) Bei der von Frazer, Patrick und Mitarbeitern verwandten Versuchsanordnung ist nach Angabe dieser Autoren eine bessere Temperaturkonstanz notwendig (vgl. z. B.: J. C. W. Frazer, loc. cit., S. 262). [2]) R. K. Taylor, J. Am. chem. Soc. **52**, 3576. 1930. [3]) Herrn Dr. F. T. Martin danke ich für den Hinweis auf diesen Entlüfter. Wie M. Eichelberger (loc. cit.) inzwischen mitgeteilt hat, ist der Apparat auch bei Verwendung von Benzol brauchbar. [4]) Der Apparat war aus gewöhnlichem Glas hergestellt.

(D_1 mit Kühler) dienen zur leichteren Handhabung des Lösungsmittels innerhalb der Apparatur. D_1 und D_2 sind mit dem Hochvakuum durch die Quecksilberventile 3 und 4 verbunden. Durch die Ventile 1 und 5 wird die Hauptvakuumleitung unterteilt. Zwei Kühlgefässe K_1 und K_2 schützen die verwandte Stahldiffusionspumpe nach GAEDE vor Lösungsmitteldämpfen. Ihre Lage, sowie auch die Anschlussstelle für das Manometer ist aus der Fig. 2 ersichtlich. Sämtliche Quecksilberventile werden durch eine an die Wasserstrahlpumpe angeschlossene sekundäre Vakuumleitung bedient.

Alle Teile der Apparatur sind sorgfältig mit Bichromatschwefelsäure zu reinigen und für die Ventile nur reinstes Quecksilber zu verwenden.

Zur Ablesung der Quecksilberhöhen in den Kapillaren g und m und der Lösungshöhe im Gefäss a dient ein Kathetometer, das noch 0·1 mm genau abzulesen gestattet.

3. Arbeitsweise.

Vor Inbetriebnahme der Apparatur muss das Lösungsmittel von den letzten Luftresten befreit werden, wozu bei Anwendung des TAYLORschen Entlüfters bei Wasser etwa 4 Tage nötig sind[1]). Steht luftfreies Wasser zur Verfügung, so wird nach Erreichung von Hochvakuum innerhalb der Gesamtapparatur Ventil 1 geschlossen, Ventil 2 und 6 geöffnet und durch Eiskühlung bei C aus dem Entlüfter Wasser nach o destilliert. Es ist vorteilhaft, durch Schliessen von Ventil 6 auch zeitweise durch die poröse Platte zu destillieren, um eventuell hier noch festgehaltene Luftreste durch Wasser zu verdrängen. Hat sich eine genügende Wassermenge in o angesammelt, wird durch Senken des Niveaugefässes n_1 das Wasser nach abwärts gezogen, Ventil 2 geschlossen und nach Öffnen von Ventil 1 der Raum unter der Filterplatte noch einmal für 10 Minuten mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Danach kann nach Schliessen von Ventil 1 und 5 und durch Heben von n_1 das Wasser unter die poröse Platte gebracht werden. Überschüssiges Wasser wird durch die Platte gepresst, bis der Meniscus Quecksilber/Wasser im unteren Ende der Kapillare m steht. Durch Kühlen der Vorratsgefässe D_1 und D_2 entfernt man auf der Platte befindliches Wasser, schliesst das im Thermostaten liegende Ventil v ebenso Ventil 6 und überlässt das System zum Temperatur-

[1]) Der im Entlüfter vorhandene Lösungsmittelvorrat reicht für eine sehr grosse Zahl von Messungen aus.

ausgleich einige Stunden sich selbst. Verbleibt unter der porösen Platte eine Luftblase, so wird das gesamte Wasser durch die Platte gedrückt, das Niveaugefäss n_1 gesenkt, und der Raum unter der Platte von neuem für 10 Minuten mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Dann wird n_1 gehoben, bis das Quecksilber die poröse Platte berührt[1]) und durch Senken des Niveaugefässes das über der Platte befindliche Wasser nach abwärts gezogen, bis die Trennungslinie Quecksilber/Wasser in m eine geeignete Höhe hat.

Haftet das Wasser luftblasenfrei an der porösen Platte, wird mit dem Einfüllen der auf ihren osmotischen Druck zu untersuchenden Lösung begonnen. Die Lösung wird mit gut ausgekochtem und entlüftetem Wasser hergestellt und in den oberen Teil von k eingebracht, nachdem das untere Gefäss mit Quecksilber gefüllt worden ist. Durch abwechselndes Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe bei y und z wird die Lösung weiter entlüftet (gleichzeitig Quecksilber und Lösung in ihrer ursprünglichen Lage festhalten). Treten keine Luftblasen mehr auf, lässt man die Lösung in Richtung s steigen (eventuell unter kurzem leichten Öffnen von z) und schliesst den Hahn h_1, nachdem die Lösung ihn passiert hat. Danach wird der Dreiwegehahn h_2 nach dem Hochvakuum des Destillationsgefässes hin geöffnet und die Lösung langsam in a bis etwas über die Höhe der porösen Platte einfliessen gelassen. Durch kurzes in Tätigkeitsetzen des Rührers werden die in den ersten Stunden nach dem Einbringen der Lösung in ihr sich bildenden Blasen zum Aufsteigen gebracht. Nach Schliessen der Ventile v und 6 kann mit Messungen begonnen werden.

Mit Hilfe eines Kathetometers wird das Steigen des Quecksilbermeniscus in m mit der Zeit verfolgt, gleichzeitig auch der Stand des Quecksilbers in g und des Lösungsmittels im Destillationsgefäss festgelegt. Aus dem Stande des Quecksilbers errechnet sich die Höhe der unter vorliegenden Bedingungen von der Platte getragenen Quecksilbersäule, d. h. der Zug, welcher auf das in den Kapillaren der Platte befindliche Wasser ausgeübt wird. Durch Senken des Niveaugefässes n_1 können immer neue Druckverhältnisse eingestellt werden. Eine Quecksilbersäule in Höhe entsprechend dem osmotischen Druck der zu untersuchenden Lösung würde den Destillationsvorgang zum Stillstand bringen. Nach Bestimmung einiger Destillationsgeschwindigkeiten bei

[1]) Es empfiehlt sich, das System der porösen Platte in dieser Lage über Nacht sich selbst zu überlassen, falls das Haftenbleiben des Wassers an der Platte Schwierigkeiten macht.

verschiedenen Drucken wird am bequemsten auf diesen Punkt extrapoliert (vgl. Messungsbeispiele). Es hat sich nicht als notwendig erwiesen, den Rührer r während der Messungen in Betrieb zu halten.

Nach Beendigung einer Messungsreihe kann, ohne dass es notwendig ist, das Hochvakuum in der Apparatur aufzuheben, die untersuchte Lösung durch Evakuieren von s mit der Wasserstrahlpumpe und Öffnen der Hähne h_2 und h_1 nach s gebracht, das Destillationsgefäss mit luftfreiem destilliertem Wasser ausgespült und mit einer neuen Lösung gefüllt werden. Soll der osmotische Druck der untersuchten Substanz auch in geringerer Konzentration gemessen werden, so kann die Lösung nach eventuell teilweise Entfernen eines Überschusses, durch Zudestillieren von Wasser verdünnt werden. Dazu destilliert man zweckmässig zunächst eine gewisse Wassermenge aus dem Entlüfter E (Fig. 1) nach D_2 und bringt dann durch leichtes Erwärmen (Wasserbad) von D_2 bei geöffneten Ventilen 4, 5 und v Wasser in das Destillationsgefäss[1]). Am schnellsten kondensiert sich Wasser in v, welches durch Heben von n_2 nach a gedrückt werden kann. Ist eine genügende Wassermenge der Lösung zugeführt worden[2]), so wird das Vorratsgefäss D_2 mit Eis gekühlt, damit überschüssige Wassermengen, die an den Wandungen des Destillationsgefässes haften, zurückdestillieren. Eventuell wird für 5 Minuten an die Hochvakuumpumpe angeschlossen. Hierbei ist es zur Vermeidung von Siedeverzug notwendig den Platinrührer in Betrieb zu setzen.

4. Versuchsergebnisse.

Zur Beurteilung der Betriebssicherheit der beschriebenen Apparatur seien nachstehend die bei wässerigen Zuckerlösungen erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Es wurden die osmotischen Drucke je eines Zuckers von 1, 2 und 3 C_6 in 0·01 mol. Lösung (Gramm in 1000 cm^3) bestimmt (vgl. Tabelle 1).

In Fig. 4 ist der zeitliche Verlauf des Destillationsvorgangs von der Platte zur Lösung bei verschiedenen Drucken (mm Hg + mm H_2O : 13·596 unter der Destillationsplatte) für eine 0·01 mol. Glucoselösung aufgetragen.

---

[1]) Der Destillationsvorgang kann durch Einbringen von Eisstücken in den Thermostaten in der Nähe des Destillationsgefässes — natürlich bei stillstehendem Rührer — bedeutend beschleunigt werden. [2]) Der Grad der erreichten Verdünnung lässt sich aus der kathetometrischen Messung der ursprünglichen und der neuen Lösungshöhe errechnen, oder genauer nachträglich analytisch bestimmen.

Tabelle 1.

Substanz	Formel	Molekular-gewicht	Angewandte Konzentration in Proz.
Glucose[1] . . .	$C_6H_{12}O_6$	180·1	0·18
Saccharose[2] .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342·2	0·34
Raffinose[3] . .	$C_{18}H_{32}O_{16}$	504·3	0·50

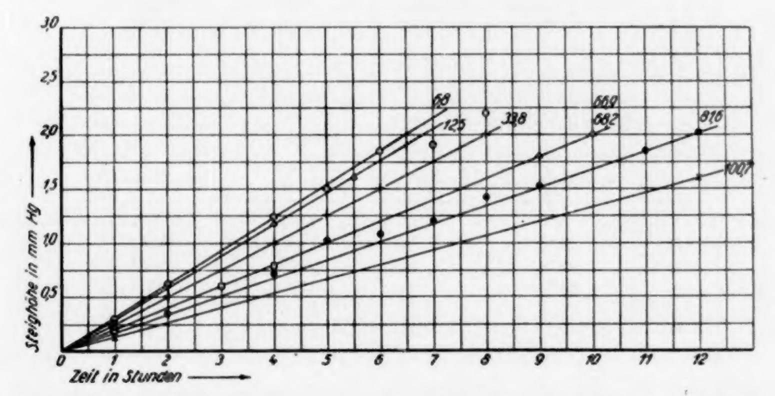


Fig. 4. Abhängigkeit der Verschiebung des Quecksilbermeniscus von der Zeit, bei verschiedener Höhe der von der porösen Platte getragenen Quecksilbersäule.

Die beobachteten Werte weisen einen genügend gleichmässigen Verlauf auf. Einzelne herausfallende Punkte dürften weniger in Unregelmässigkeiten des Destillationsvorgangs als durch Ablesefehler verursacht sein. Die Destillationsgeschwindigkeit des Wassers von der porösen Platte zur Glucoselösung, welche im Neigungswinkel der Geraden in Fig. 4 zum Ausdruck kommt, nimmt, wie zu erwarten, mit steigender Höhe der von der porösen Platte getragenen Quecksilbersäule ab. Sie würde bei Erreichen des dem osmotischen Druck der Lösung entsprechenden Werte Null werden.

Die bei der Glucoselösung erhaltenen Beobachtungsdaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt, entsprechende Angaben für eine 0·01 mol. wässerige Lösung von Saccharose und von Raffinose in Tabelle 3 und 4.

---

[1]) Zur Untersuchung wurde ein wasserfreies Präparat verwandt. Smp. 144°, $(\alpha)_D^{19} = +52·3°$. [2]) Smp. etwa 160°, $(\alpha)_D^{20} = +66·5°$. [3]) Es wurde ein Präparat mit $5H_2O$ zur Einwaage gebracht. Smp. etwa 80°, $(\alpha)_D^{20} = +104°$.

Tabelle 2. Glucose. 0·01 mol. wässerige Lösung. 21° C.

Nr.	Höhe der getragenen *Hg*-Säule in mm bei 0°	Versuchsdauer in Stunden	Steighöhe in mm	Destillationsgeschwindigkeit mm/Stunden
1	6·8	8	2·47	0·310
2	12·1	4	1·16	0·290
3	33·8	8	2·00	0·250
4	66·9	4	0·80	0·200
5	68·2	10	2·00	0·200
6	81·6	12	2·02	0·168
7	100·7	12	1·60	0·133

Tabelle 3. Saccharose. 0·01 mol. wässerige Lösung. 24° C.

Nr.	Höhe der getragenen *Hg*-Säule in mm bei 0°	Versuchsdauer in Stunden	Steighöhe in mm	Detillationsgeschwindigkeit mm/Stunden
1	3·3	4	2·55	0·639
2	27·6	5	2·96	0·592
3	32·6	6	3·28	0·547
4	50·6	4	1·90	0·475
5	85·8	8	2·68	0·335
6	103·0	12	3·46	0·288
7	120·0	5	1·00	0·200

Tabelle 4. Raffinose. 0·01 mol. wässerige Lösung. 22° C.

Nr.	Höhe der getragenen *Hg*-Säule in mm bei 0°	Versuchsdauer in Stunden	Steighöhe in mm	Destillationsgeschwindigkeit mm/Stunden
1	9·3	12	2·60	0·216
2	37·6	8	1·60	0·200
3	56·4	5	0·80	0·160
4	62·0	8	1·36	0·170
5	81·2	11	1·54	0·140
6	100·0	6	0·70	0·117
7	113·4	14	1·26	0·090

In Fig. 5 sind die bei den drei Zuckerlösungen gefundenen Destillationsgeschwindigkeiten (letzte Spalte der Tabellen 2 bis 4) in Abhängigkeit vom Druck wiedergegeben. Die Punkte auf der Abszisse, von welchen die einzelnen Geraden ausgehen und welche den osmotischen Drucken der Lösungen entsprechen, sind auf rechnerischem Wege mit Hilfe der Formel

$$P = 22{\cdot}41\ (1 + 0{\cdot}00367\ t)\ \frac{c}{M}$$

ermittelt worden (P = osmotischer Druck, t = Temperatur in Graden Celsius, c = g Substanz im Liter und M = Molekulargewicht). Aus

Fig. 5 geht hervor, dass sich die experimentell gefundenen Werte mit genügender Genauigkeit diesen Geraden nähern: *I* = Glucose, *II* = Saccharose und *III* = Raffinose.

Es sei bemerkt, dass der Neigungswinkel der Geraden *I*, *II* und *III* in Fig. 5, welcher einer bestimmten Destillationsgeschwindigkeit entspricht, von den Druck- und Temperaturverhältnissen inner-

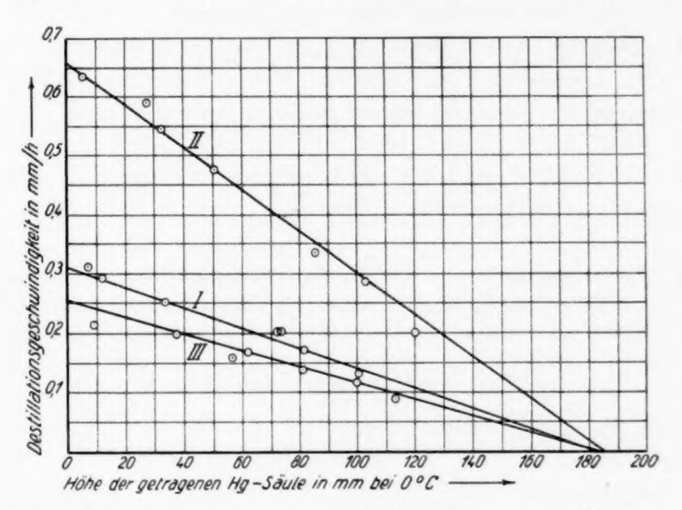


Fig. 5. Destillationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Höhe der von der porösen Platte getragenen Quecksilbersäule: *I* = Glucose, *II* = Saccharose und *III* = Raffinose.

halb des Destillationsraumes abhängt. Bei Vorliegen gleicher Versuchsbedingungen bei allen drei Zuckerlösungen würden die Geraden aufeinanderfallen.

Die erhaltenen Resultate können als befriedigend bezeichnet werden. Sie geben ein Bild über die praktische Brauchbarkeit vorstehend beschriebener Apparatur.

Über weitere Untersuchungen soll in Kürze berichtet werden.

Zusammenfassung.

Die von J. C. W. Frazer und W. A. Patrick angegebene Apparatur zur direkten Bestimmung osmotischer Drucke durch isotherme Destillation wird so abgeändert, dass sie in kürzester Zeit messbereit ist, so dass die Anordnung allgemeiner Anwendbarkeit fähig wird.

Durch Verwendung einer Jenaer Glasfilterplatte *G* 4 und im Zusammenhang mit anderen Vereinfachungen gelingt es, die Apparatur innerhalb 5 bis 6 Stunden luftfrei zu erhalten.

Durch geeignete Formgebung des Destillationsgefässes wird ein störendes Wegdestillieren von Lösungsmitteln in andere Teile der Apparatur vermieden, und damit die Versuchsanordnung auch unabhängiger von Temperaturschwankungen gemacht.

Als Beispiel werden Bestimmungen osmotischer Drucke 0·01 mol. wässeriger Lösungen von Glucose, Saccharose und Raffinose beschrieben.

Herrn Prof. Dr. K. Hess danke ich für das dieser Untersuchung entgegengebrachte fördernde Interesse.

Anordnung der Moleküle in Seifenmicelen.

Von

P. A. Thiessen und R. Spychalski.

(Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.)

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 31.)

Kolloide Zerteilungen der Alkalisalze höherer Fettsäuren (Seifen) werden im Röntgenlicht untersucht. Dabei erweisen sich die Partikeln in den Hydrosolen und Hydrogelen als kristallin und bestehend aus neutralem, wasserfreiem fettsauren Salz. Die Wasserbindung in den Seifengelen erfolgt lediglich intermicelar durch Füllung kapillarer Hohlräume. Röntgenaufnahmen an Seifengelen mit vorher gerichteten Micelen ergaben, dass die Moleküle des fettsauren Salzes senkrecht stehen zur langen Achse der stäbchenförmigen Partikeln. Die Kenntnis der Orientierung der Moleküle in den Seifenmicelen gibt Aufschlüsse über die Verteilung der elektrischen Ladungen auf verschiedene Bereiche der Oberfläche der Teilchen.

I. Micel und Mizelle.

Als „Micel" wird seit Nägeli[1]) der kleinste anisotrope Baustein natürlicher und künstlicher Gele bezeichnet. Verschieden von diesem Micel Nägelis ist der Begriff der „Mizelle". Als „Mizelle" wird eine Partikel kolloider Dimensionen bezeichnet samt den am Teilchen haftenden Ladungen und den in der Umgebung des Teilchens befindlichen kompensierenden Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens [diffuse Doppelschicht[2])]. Die Definition und präzise Fassung des Begriffs der „Mizelle" stammt von Cotton und Mouton[3]), sowie von Duclaux[4]), der in bisher noch nicht übertroffener Klarheit und Vollständigkeit nahezu alle Konsequenzen dieser Vorstellung erfasste. Der Begriff der Mizelle enthält keinerlei Voraussetzungen über den Aggregatzustand, die Raumerfüllung[5]), die Gestalt und die Struktur[6]) des geladenen Teilchens. Der Kern der Mizelle, d. h. das Teilchen selbst, das die Ladungen trägt, ist deshalb nicht von vornherein identisch

[1]) Vgl. dazu Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl. [2]) Liegt als Zerteilungsmittel Wasser vor, so sind diese Ladungen nach den bisherigen Erfahrungen durchweg Ionen. [3]) A. Cotton und H. Mouton, Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques, S. 123. Paris 1906. [4]) Duclaux, J. Chim. physique **5**, 51. 1907. [5]) D. h. über das Vorliegen von massiv erfüllten Partikeln (Primärteilchen) oder von Teilchenaggregaten (Sekundärteilchen). [6]) D. h. über das Vorliegen kristalliner oder amorpher Partikeln.

mit Nägelis „Micel". In vielen Fällen ist indes eine solche Identität bekannt. Charakteristische Beispiele dafür bilden Cellulosen und Cellulosederivate, bei denen dieser Nachweis durch das Polarisationsmikroskop[1]) und Untersuchungen im Röntgenlicht[2]) geführt wurde.

Auch die geladenen Partikeln in wässerigen Zerteilungen der Alkalisalze höherer Fettsäuren dürfen auf Grund optischer Befunde als „Micele" im Sinne von Nägeli betrachtet werden.

II. Natur der Micele in wässerigen Seifenlösungen.

Wässerige Lösungen der Alkalisalze höherer Fettsäuren enthalten die zerteilte Substanz zum weitaus überwiegenden Anteil in Form von Partikeln kolloider Dimensionen[3]). Im Gleichgewicht damit steht ein gewisses Quantum von echt gelöstem fettsaurem Salz; dies ist aufgespalten in Ionen und unterliegt der Hydrolyse. Dieses Gleichgewicht zwischen kristalloider und kolloider Zerteilung in seiner Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration[4]) ist besonders charakteristisch für die wässerigen Seifenlösungen. Es darf aber dabei nicht übersehen werden, dass die molekulare Löslichkeit der höheren fettsauren Salze in Wasser ausserordentlich gering ist[4]), und dass das Quantum des kristalloid zerteilten Salzes der Menge nach neben dem kolloidal zerteilten Anteil ganz gering ist.

Die kolloiden Partikeln in wässerigen Seifenlösungen bestehen, wie die Überführung im elektrischen Feld zeigt, aus neutralem Salz. Sie tragen negative Ladungen, deren Zustandekommen sich völlig erklärt durch Dissoziation der äussersten Molekülschicht der Teilchen; dabei bilden die im Verband des Teilchens verbleibenden Fettsäureionen eine innere, festhaftende Belegung, die abdissoziierten Alkaliionen einen beweglichen Schwarm kompensierender Ionen, als äussere Belegung einer diffusen elektrischen Doppelschicht.

Der Gestalt nach sind die kolloiden Partikeln in Hydrosolen von Seifen Stäbchen, wie die Beobachtung der Strömungsdoppelbrechung erweist[5]). In Hydrogelen sind nach dem unmittelbaren ultramikro-

---

[1]) Vgl. Ambronn und Frey, Das Polarisationsmikroskop. Leipzig 1928.
[2]) Vgl. z. B. P. Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 408. 1920. R. O. Herzog und Janke, Z. Physik **3**, 196. 1920. K. H. Meyer und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593. 1928. [3]) Krafft, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1584. 1899. MacBain und Salmon, Pr. Roy. Soc. (A) **97**, 44f. 1920. [4]) Vgl. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Kap. IV, S. 155 bis 156. [5]) P. A. Thiessen und E. Triebel, vgl. die vorhergehende Arbeit (Z. physikal. Ch. (A) **156**, 309. 1931).

skopischen Befunde die Stäbchen zu langen Fäden gewachsen und diese haben sich ihrerseits zu Faserbündeln zusammengelagert[1]).

Der positiven Doppelbrechung, die man den Hydrosolen durch Orientierung der Partikeln aufzwingen kann, ist eine negative Eigendoppelbrechung überlagert[2]). Demgemäss sind die Teilchen selbst kristallin. Dieser Befund erscheint durchaus verständlich; denn Alkalisalze höherer Fettsäuren, die aus der Schmelze erstarrt oder aus organischen Lösungsmitteln ausgeschieden waren, erweisen sich bei der Untersuchung im Röntgenlicht[3]) als kristallin.

Nun lassen sich zwar aus solchen Befunden nicht unmittelbare Schlüsse ziehen auf die Natur der Partikeln in wässerigen Zerteilungen. Es erschien aber auf Grund dieser Erfahrungen aussichtsreich, auch die Micele der Hydrosole und Hydrogele fettsaurer Salze im Röntgenlicht auf ihre Feinstruktur zu untersuchen.

III. Untersuchung von Seifenmicelen im Röntgenlicht.

1. Identität der Feinstruktur von Micelen und trockenen Kristallen fettsaurer *Na*-Salze.

Zur Untersuchung der kristallinen Natur der Seifenmicele wird ein Quantum eines geschmolzenen Hydrogels in einem Markröhrchen erstarren lassen oder ein Stäbchen aus einem Seifengel beliebig geschnitten und nach der Methode von Debye-Scherrer untersucht.

Derartige Versuche wurden zunächst unternommen an Hydrogelen von *Na*-Myristat mit etwa 40% Gehalt an fettsaurem Salz, unter Verwendung von Cu_K-Strahlung. Man erhält dabei normale Debye-Scherrer-Diagramme, ohne erkennbare Orientierungseffekte. Die Interferenzen erscheinen auf diffus geschwärztem Grunde und enthalten neben einem System verhältnismässig scharfer Ringe die für das Wasser charakteristischen breiten Banden. Wird ein solches Hydrosol oder Hydrogel durch Austrocknen über H_2SO_4 unter Ausschluss von CO_2 bei etwa 15° vom Wasser befreit, so verschwindet der „Wasserring", und die diffuse Schwärzung nimmt ab. Die Lage der übrigen Interferenzen ändert sich nicht erkennbar. Darüber hinaus stimmt ein solches Diagramm völlig überein mit dem Interferenzbild

---

1) R. Zsigmondy und W. Bachmann, Koll. Z. **11**, 145. 1912. J. MacBain, Darke und Salmon, Pr. Roy. Soc. (A) **98**, 395. 1920. 2) Vgl. Anm. 5, S. 436. 3) Becker und Janke, Z. physikal. Ch. **99**, 242 bis 266. 1921. G. Shearer, J. chem. Soc. London **123**, 3152. 1923. Piper, J. Am. chem. Soc. **51**, 236. 1929. Trillat, Ann. Physique (10) **6**, 5 bis 101. 1926.

der Kristalle von *Na*-Myristat, die aus Alkohol umkristallisiert und unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden[1]).

Analoge Ergebnisse wie bei den Hydrogelen brachte die Untersuchung der Hydrosole. Hier bot die Wahl geeigneter äusserer Bedingungen für eine Röntgenaufnahme anfangs insofern Schwierigkeiten, als infolge des geringen Gehalts an fettsaurem Salz und des sehr grossen Wasserüberschusses die breiten Banden und die diffuse Schwärzung, die das Wasser verursacht, das Interferenzbild des fettsauren Salzes völlig überdecken.

Es gibt indes eine Möglichkeit, die in einem Seifenhydrosol vorhandenen Micele vom Zerteilungsmittel abzutrennen, ohne sie in ihrer Zusammensetzung, Grösse und Aggregation zu verändern. Diese Möglichkeit bietet sich in einer rasch durchgeführten Ultrafiltration.

Bei dieser tritt zwar mit zunehmender Entfernung der intermizellaren Flüssigkeit eine Erhöhung der Konzentration des Systems ein an den Mizellen des fettsauren Salzes. Es ist auch bekannt, dass in solchen Systemen mit zunehmender Konzentration Änderungen eintreten. Diese beruhen darin, dass dabei einmal das Gleichgewicht zwischen kristalloid und kolloid zerteiltem Salz sich zugunsten des letzteren verschiebt, und dass andererseits die Micele selbst an Grösse zunehmen.

Der Einfluss dieser Vorgänge lässt sich aber praktisch völlig ausschalten. Denn der erste Vorgang, Neubildung von Micelen aus echt gelösten Molekülen des fettsauren Salzes kann ausser Bedacht bleiben, da bei der sehr geringen wahren Löslichkeit des Salzes in Wasser die für eine Neubildung kolloider Partikeln zur Verfügung stehende Menge äusserst gering ist.

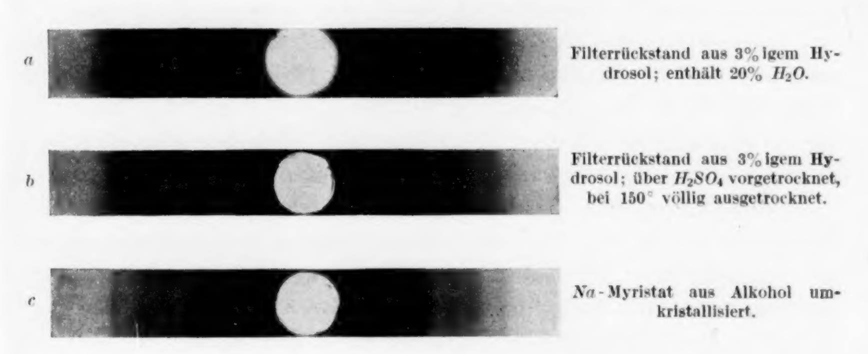
Der zweite Vorgang, die Vergrösserung und Formänderung der Micele mit zunehmender Konzentration ist ein langsam verlaufender Vorgang. Sorgt man dafür, dass die Abscheidung des Zerteilungsmittels sehr schnell erfolgt, so lassen sich die Micele in unveränderter Grösse und Gestalt isolieren.

Eine derart schnelle Abscheidung des Zerteilungsmittels ist durchführbar durch Ultrafiltration unter erhöhtem Druck.

Für die Untersuchung der Natur der Partikeln in Hydrosolen wurde zunächst ein Präparat von Natriummyristat benutzt, das in 100 cm³ Lösung 3 g des Salzes enthielt. Dieses Hydrosol wurde nach

[1]) Die Interferenzen sind nach Lage und Breite identisch mit den in Fig. 1 dargestellten.

dem Auflösen zum Sieden erhitzt und dann langsam auf Zimmertemperatur (17°) abgekühlt. 10 cm³ davon wurden in dem sehr leistungsfähigen und handlichen Hochdruckfiltrationsapparat der „Membranfilter-Gesellschaft“[1]) durch ein 1-Minuten-Membranfilter von 9 cm Durchmesser bei einem Filtrationsdruck von 15 Atü filtriert. Die abpressbare Flüssigkeit, die fast dem ganzen eingefüllten Volumen entsprach, war in etwa 30 Sekunden durch das Filter gegangen. Der Rückstand, gebildet aus den Micelen des *Na*-Myristats, liess sich von dem Filter als dünnes Blatt vom Aussehen durchscheinenden, weissen Celluloids, abheben; es enthielt noch etwa 20 % Wasser.



a) Filterrückstand aus 3% igem Hydrosol; enthält 20% H_2O.

b) Filterrückstand aus 3% igem Hydrosol; über H_2SO_4 vorgetrocknet, bei 150° völlig ausgetrocknet.

c) *Na*-Myristat aus Alkohol umkristallisiert.

Fig. 1. $NaO_2C_{14}H_{27}$. Cu_K; Kammerdurchmesser 57·2 mm.

Ein Teil dieses Rückstands wurde über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz vorgetrocknet und dann bei 150° entwässert.

Von dem feuchten und dem trockenen Rückstand wurden Röntgenaufnahmen gemacht. Dazu wurde das zerriebene Material in Markkapillaren von 1 mm lichter Weite eingefüllt; diese wurden etwa 5 mm oberhalb der Grenze der Füllung über einer Mikroflamme abgeschmolzen und mit Cu_K-Strahlung in einer Debye-Scherrer-Kamera von 57·2 mm Durchmesser untersucht.

Die Aufnahmen sind wiedergegeben in den Fig. 1a und 1b. Die Lage der Interferenzen ist in beiden Diagrammen völlig identisch. Das Bild des feuchten Präparats (Fig. 1a) zeigt lediglich eine stärkere diffuse Schwärzung als das des trockenen Rückstands (Fig. 1b). Die Breite der Interferenzen zeigt, dass die Kristallindividuen im Filter-

[1]) Membranfilter-Gesellschaft m. b. H., Göttingen, Fabrikweg 2.

rückstand sehr klein sind, wie es ja auch der ultramikroskopische Befund solcher Hydrosole erkennen lässt.

Zum Vergleich wurde schliesslich unter den gleichen Bedingungen eine Aufnahme gemacht von *Na*-Myristat, das aus absolut alkoholischer Lösung durch Verdampfen des Lösungsmittels abgeschieden wurde. Die Lage der Röntgeninterferenzen dieses Körpers (Fig. 1c) ist identisch mit denen der feuchten und trockenen Ultrafiltrationsrückstände aus den verdünnten Hydrosolen.

Entsprechende Versuche wurden mit Hydrosolen und Hydrogelen von *Na*-Oleat verschiedener Konzentration durchgeführt. Sie führten zu völlig analogen Ergebnissen.

Diese Versuche liefern für Hydrosole und Hydrogele von Alkalisalzen höherer Fettsäuren den einwandfreien Nachweis der kristallinen Natur der Partikeln und erweisen darüber hinaus die völlige Identität der Struktur dieser Micele mit der von Kristallen der gleichen Salze, die aus anderen Lösungsmitteln isoliert wurden.

Weiterhin geben diese Befunde Aufschluss über die Art der Wasserbindung in den Gelen der höheren fettsauren Alkalisalze. Denn die beobachtete Identität der Reflexsysteme ausgetrockneter und wasserhaltiger Gele dieser Salze schliesst das Vorliegen von Kristallhydraten aus. Demgemäss kann hier die Bindung des Wassers im Gelgerüst nur intermicelar erfolgen. Diese fädigen Gele (siehe unten) immobilisieren also das Wasser in ähnlicher Weise wie etwa ein Wattebausch. Die von MacBain[1]) und seinen Schülern als „hydrated soaps“ bezeichneten Systeme dürften sich demgemäss als Aggregate von Micelen darstellen, die kapillar Wasser festhalten.

2. Lage der Moleküle des fettsauren Salzes im Micel.

a) Fragestellung.

Die Feststellung der kristallinen Natur der Partikeln in den Hydrosolen und Hydrogelen der Alkalisalze höherer Fettsäuren erlaubt die Durchführung von Versuchen, die Aufschluss geben können über die genaue Lage der Moleküle im Micel. Die Kenntnis der Molekülorientierung in den Partikeln ist deshalb von Wichtigkeit, weil die Ladung der Teilchen verursacht wird durch Dissoziation der Moleküle, die in der Oberfläche des Micels liegen. Die Anordnung der Moleküle relativ zur Oberfläche bzw. die Besetzungsdichte der Oberfläche mit

[1]) J. MacBain, Soaps and the Soap Boiling Processes (Colloid Chemistry von Jerome Alexander, New York 1926), siehe dort auch weitere Literatur.

Carboxylgruppen ist dabei massgebend für die Verteilung und Dichte der Ladungen auf den einzelnen Bezirken der Miceloberfläche.

Die Teilchen in langsam entstandenen Hydrogelen der *Na*-Salze höherer Fettsäuren bestehen nach ultramikroskopischen Befunden[1]) aus Bündeln von Fäden, die in einer Richtung mikroskopische, vielleicht sogar makroskopische, in den anderen Richtungen ultramikroskopische Dimensionen aufweisen. Die Einzelteilchen, die in Gelen solche Faserbündel bilden, sind unter gewissen Voraussetzungen als Micele in Stäbchenform bereits in Hydrosolen vorhanden. Diese Feststellung wurde getroffen durch Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung in Hydrosolen von *Na*-Salzen verschiedener höherer Fettsäuren, besonders von *Na*-Oleat[2]).

Wenn es nun gelingt, diese äusserlich anisodimensionalen Teilchen zu richten und unter Beibehaltung der einmal aufgezwungenen Orientierung im Röntgenlicht auf ihr Interferenzbild zu untersuchen, so kann man sehr weitgehende Aufschlüsse erhalten über die Lage der Moleküle des fettsauren Salzes relativ zu den Achsen des stäbchenförmigen Micels.

Eine hinreichende Orientierung der gestreckten Micele liess sich dadurch erreichen, dass aus Hydrogelen eines fettsauren Natriumsalzes dünne Fäden gesponnen wurden. Dabei stellen sich die Micele mit der Längsachse in die Zugrichtung. Die beim Verspinnen erzielte Orientierung wurde fixiert durch rasche Abkühlung der gespannten Fäden, mit nachfolgender Austrocknung über H_2SO_4. Erstarren und Austrocknung hat auf die Struktur des Micels keinen Einfluss, wie die oben mitgeteilten vergleichenden Versuche an der zerteilten Substanz von Hydrosolen, Hydrogelen und an trockenen Kristallen zeigten.

b) Herstellung der untersuchten Präparate.

Untersucht wurden die Micele von Natriumsalzen verschiedener Fettsäuren. Die untersuchten Präparate wurden hergestellt durch Verseifung reiner Fettsäuren von Kahlbaum.

Von diesen wurden zunächst die Verseifungszahlen bestimmt[3]). Sie sind in der Tabelle 1 angegeben.

Die Verseifung erfolgte unter Benutzung der gefundenen Verseifungszahlen. Die benutzte Natronlauge wurde aus metallischem Natrium (pro analysi) und doppelt

---

[1]) Zsigmondy und Bachmann, loc. cit. MacBain und Salmon, loc. cit. [2]) Vgl. die vorhergehende Arbeit von P. A. Thiessen und E. Triebel, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 309. 1931. [3]) Lunge-Berl, Chemisch technische Untersuchungsmethoden, S. 670. 1911.

Tabelle 1. Verseifungszahlen der Fettsäuren in Milligramm $NaOH$ auf 1 g Fettsäure.

Fettsäure	gefunden	berechnet	Differenz in Prozent
$C_{14}H_{28}O_2$	174·4	175·4	— 0·5
$C_{12}H_{24}O_2$	197·4	200·6	— 1·3
$C_{11}H_{22}O_2$	213·5	215·0	— 0·7
$C_{10}H_{20}O_2$	230·2	232·5	— 0·9
$C_9H_{18}O_2$	249·6	253·1	— 1·4

destilliertem Wasser (im Feingoldkühler kondensiert) hergestellt, das von CO_2 befreit war. Als Gefäss diente dabei ein Kolben aus Feinsilber mit engem Halse, durch den das frisch geschnittene Natrium eingeworfen wurde. Der aus dem Gefäss strömende Wasserstoff verhinderte bei der geringen Halsweite des Kolbens das Eindringen von CO_2 zur Lauge. Diese wurde zur Verwendung umgefüllt in eine paraffinierte Flasche aus Jenaer Geräteglas, versehen mit einer Rückflussstandbürette. Alle Fugen wurden gegen Luft abgedichtet; die Kommunikation mit der Atmosphäre erfolgte über Gefässe mit Natronkalk. Der Titer der Lauge veränderte sich nicht im Verlauf von 1 Woche, in der die Verseifungen vorgenommen wurden.

Zur Verseifung selbst wurde eine gewogene Menge der Fettsäure in einem Messkolben aus Jenaer Geräteglas mit der nötigen, der Verseifungszahl entsprechenden Menge der CO_2-freien Natronlauge versetzt, etwas verdünnt und im Wasserbad 30 bis 45 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten wurde bis zur Marke aufgefüllt, wieder erhitzt, durchgemischt, und dann langsam abkühlen lassen.

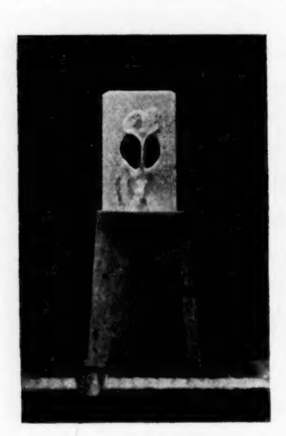


Fig. 2. Gesponnener und befestigter Gelfaden.

Aus diesen Systemen wurden die zur Röntgenuntersuchung nötigen Fäden durch Spinnen gewonnen. Dazu wurde die Konzentration der Hydrogele so eingestellt, dass sie beim Erwärmen auf etwa 80° völlig flüssig wurden und beim langsamen Abkühlen (1 bis 4 Stunden) vor dem Übergang in opake Gele längere Zeit im Zustand hochviscoser Flüssigkeiten oder weicher Gallerten verblieben. Von den zu untersuchenden Präparaten wurden in diesem Zustand mittels eines kugeligen Glasstabes Tropfen entnommen und an diametral gegenüberliegende Stellen des Randes eines in dünnen Karton (Visitenkarten) gestanzten runden Loches von etwa 8 mm Durchmesser gebracht (vgl. Fig. 2). Aus einem dieser Tropfen wurde mit dem gleichen Glasstab ein Faden gezogen und mit dem gegenüberliegenden Tropfen

verbunden. Flüssigkeitsentzug durch den Karton und Abkühlung bewirkten eine schnelle Verfestigung des Fadens, der bis dahin sich von selbst gespannt hielt unter dem Zuge der Oberflächenspannungen der auf der Unterlage haftenden Tropfen an beiden Enden des Fadens.

Am leichtesten gelingt dies Verspinnen bei 16- bis 20%igen klaren *Na*-Oleatgallerten[1]; auch bei den Salzen der mittleren normalen Fettsäuren (C_9 bis C_{11}) gelingt das Verspinnen noch leicht. Bei Hydrogelen der Salze höherer Fettsäuren (C_{12} bis C_{14}), die rasch und bei höheren Temperaturen erstarren, müssen zur Erzielung gut haltbarer Fäden bestimmte Bedingungen der Konzentration und Temperatur erfüllt sein, die von Fall zu Fall durch Probieren zu ermitteln sind. Die Konzentration der im vorliegenden Falle angewandten Gele ist aus der Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2.

Salz	Konzentration in Prozent
Na-Nonylat (C_9) . .	40·3
Na-Caprinat (C_{10}) .	39·4
Na-Undecylat (C_{11}) .	40·0
Na-Laurat (C_{12}) . . .	32·8
Na-Myristat (C_{14}) . .	5·3
Na-Oleat ($C_{18}=$) . .	18

Die gesponnenen Fäden werden schliesslich über H_2SO_4 neben festem $NaOH$, also in CO_2-freier Atmosphäre, völlig ausgetrocknet. Für die Röntgenaufnahmen besonders geeignet sind Fäden von 0·3 bis 0·5 mm Dicke an der Stelle der engsten Einschnürung.

c) Röntgenuntersuchung der Gelfäden.

Von den im gespannten Zustand ausgetrockneten Fäden wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren Interferenzbilder aufgenommen.

Um bei mässigen Dimensionen der Aufnahmekammern gute Auflösung der Interferenzen zu bekommen, wurden die Aufnahmen mit langwelligem Röntgenlicht (Fe_K-Strahlung) gemacht. Zur Verfügung stand eine Hoch-Gleichspannungsanlage von Siemens-Reiniger-Veifa mit Ventilgleichrichtung und Kondensatoren[2]. Die Betriebsspannung betrug im vorliegenden Falle 24 Kilovolt maximal, der Strom 15 bis

[1]) Diese wurden hergestellt durch Frl. Dr. E. Triebel (vgl. die vorhergehende Arbeit, Z. physikal. (A) **156**, 309. 1931). [2]) Die Anlage hat sich bei den langen Expositionen (bis 15 Stunden ununterbrochen) bestens bewährt. Sie bedurfte kaum einer Aufsicht und hielt Spannung und Strom am Röntgenrohr sehr konstant. Herrn Ingenieur Kessler danken wir für wertvolle Beratung und Hilfe.

25 Milliamp., je nach dem benutzten Röhrentyp. In die Kühlwasserleitung für die Anoden der Röntgenröhren war ein Wasserdruckschalter eingebaut, der beim Nachlassen oder Ausbleiben des Kühlwasserstromes die Anlage zuverlässig ausschaltete (Nullschalter im Primärkreise).

Als Röhren wurden technische Typen angewandt, und zwar ein Kreuzfokusrohr von C. H. F. Müller und ein Strahlenschutzrohr von Phönix, beide mit Eisenanode und vier LINDEMANN-Fenstern.

Die Aufnahmen erfolgten teils auf zylindrischen, teils auf planen LAUE-Filmen (Agfa). Für zylindrische Filme wurde eine sehr handliche Kammer von SEEMANN[1]) benutzt; sie hatte einen Durchmesser von 57·2 mm bei 70 mm nutzbarer Höhe. Zur Aufnahme mit Planfilms wurde eine von J. R. KATZ[2]) angegebene Kammer benutzt, die für den vorliegenden Zweck zur Erhöhung der Auflösung, zur leichteren Justierung und zur Verringerung des Streulichtes umgebaut wurde.

Die Präparate wurden senkrecht zur Fadenachse durchstrahlt; in den zylindrischen Kammern lag die Fadenachse in der Kammerachse.

Das Röntgenlicht wurde vor Eintritt in die Kammerblende durch eine Schicht von MnO_2[3]) gefiltert, um die Intensität der Bremsstrahlung und die K_β-Linie zu schwächen. Vergleichende Versuche zeigten, dass die Aufnahmen durch Anwendung solcher Filter an Klarheit sehr gewinnen.

Zur Auswertung der Interferenzbiider wurden die Aufnahmen mit Hilfe eines selbstregistrierenden lichtelektrischen Photometers von KOCH-GOOS[4]) photometriert. Gemessen wurden die Abstände der Schwärzungsmaxima. Zur Bestimmung des Abstandes der Schichtlinien erster Ordnung wurden eine Reihe von Photometrierungen längs radialer, durch die Spur des Zentralstrahles gehender Linien aufgenommen, die die Interferenzen auf den Schichtlinien schnitten. Die Lage der Maxima wurde dann durch Interpolation geschätzt.

d) Auswertung der Röntgendiagramme.

Die Interferenzbilder[5]) der untersuchten Gelfäden erwiesen eine deutliche Orientierung der Kristallite in allen untersuchten Präparaten (vgl. Fig. 3 bis 8). Es liegen typische Realfaserdiagramme vor, die

[1]) SEEMANN-Laboratorium, Freiburg i. Br. [2]) J. R. KATZ in KURT HESS, Die Chemie der Cellulose und ihre Begleiter, S. 633. Leipzig 1928. [3]) Vgl. R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 14. Berlin 1927. [4]) Hergestellt von A. KRÜSS, Hamburg 39. [5]) Die Figuren sind durchweg so angeordnet dass die Faserachsen parallel zur Papierebene und vertikal liegen würden.

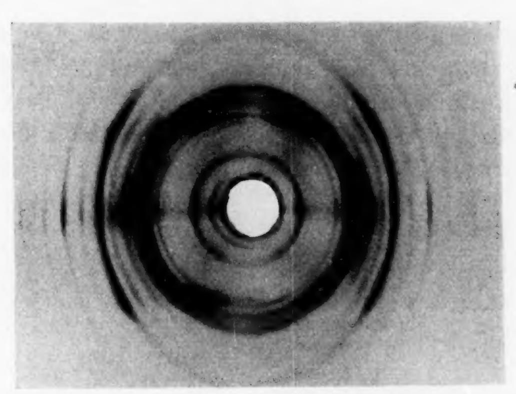


Fig. 3. *Na*-Nonylat (C_9) Fe_K; Kammerdurchmesser 57·2 mm.

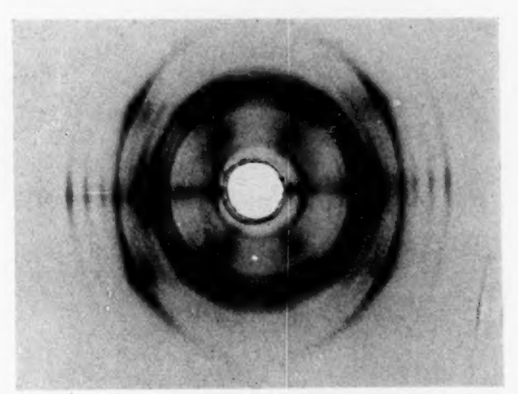


Fig. 4. *Na*-Caprinat (C_{10}) Fe_K; Kammerdurchmesser 57·2 mm.

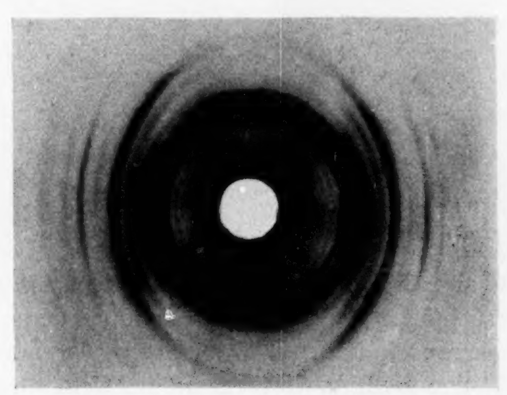


Fig. 5. *Na*-Undecylat (C_{11}) Fe_K; Kammerdurchmesser 57·2 mm.

von den hier untersuchten Präparaten besonders gut ausgeprägt sind bei *Na*-Oleat (C_{18}), bei *Na*-Caprinat (C_{10}) und bei *Na*-Nonylat (C_9).

Die Auswertung der Diagramme nach den üblichen Regeln für die Indizierung lässt sich im vorliegenden Falle nicht durchführen, da der Elementarkörper nicht genügend sicher bekannt ist.

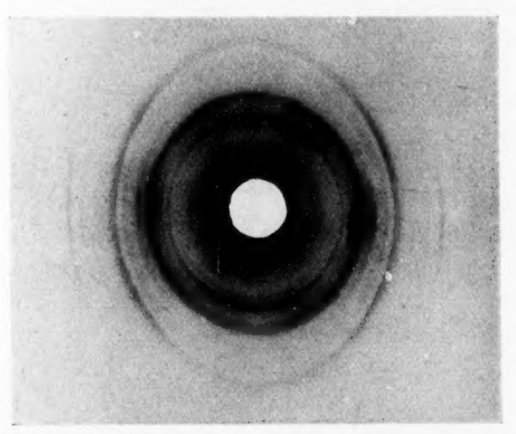


Fig. 6. *Na*-Laurinat (C_{12}) Fe_K; Kammerdurchmesser 57·2 mm.

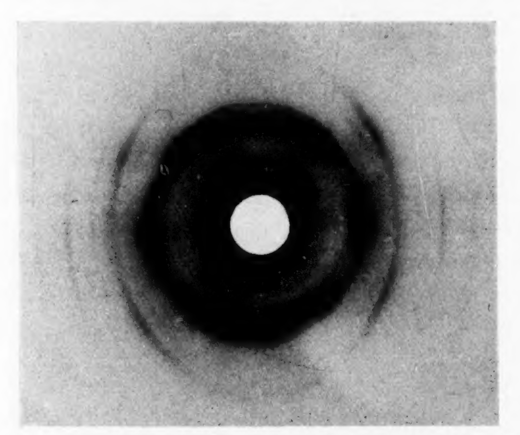


Fig. 7. *Na*-Myristat (C_{14}) Fe_K; Kammmerdurchmesser 57·2 mm.

Es liegen aber Erfahrungen vor, die gesammelt wurden durch Röntgenuntersuchungen an feſten Fettsäuren und deren Salzen. Zieht man diese mit heran für die Auswertung der vorliegenden Diagramme, so lassen sich eine Reihe zuverlässiger Aussagen machen über die Anordnung der Moleküle im Gelfaden und damit im gestreckten Micel.

An festen Fettsäuren und deren Salzen wurde gefunden, dass in diesen eine Schar von Netzebenen existiert, deren Abstände mit Verlängerung der *C*-Kette im Molekül regelmässig anwachsen (*c*-Achse des Elementarkörpers). Daneben finden sich zwei Scharen von Netzebenen, deren Abstände von der Länge der Kohlenstoffkette im Molekül innerhalb der bisher erreichten Messgenauigkeit unabhängig sind (*a*- und *b*-Achse des Elementarkörpers). Der Elementarkörper selbst ist monoklin[1]).

Auch in den hier vorliegenden Diagrammen der Gelfäden finden sich zwei Systeme von Interferenzen, deren Lage sich mit der Länge der Kohlenstoffkette nicht ändert. Das eine dieser Systeme bildet die vermessbaren Schichtlinien erster Ordnung, aus deren Abstand sich die

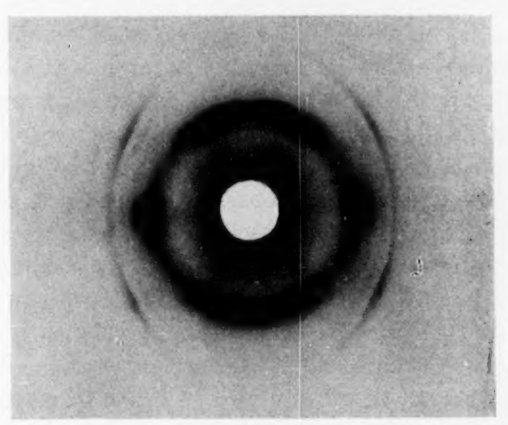


Fig. 8. *Na*-Oleat ($C_{18}=$) Fe_K; Kammerdurchmesser 57·2 mm.

Identitätsperiode in der Längsachse des Gelfadens und demnach auch des Micels zu etwa 4·9 bis 5·0 Å ergibt. Dieser Wert steht im Einklang mit der Identitätsperiode längs der *b*-Achse bei Fettsäuren, wie sie z. B. an Laurinsäure von R. Brill und K. H. Meyer[2]) gemessen wurden als Abstände der Netzebenen (0 1 0).

Für die Auswertung des zweiten von der Länge des Moleküls unabhängigen Interferenzsystems versehen wir nach dem Vorgang von A. Müller[3]) die Interferenzen höchster Intensität mit dem niedrigsten Index. Dabei ist aber nach den Untersuchungen von R. Brill und

[1]) Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen bei: K. H. Meyer, Z. angew. Ch. **41**, 12. 1928 und H. Mark, Z. angew. Ch. **44**, 528 bis 529. 1931. [2]) R. Brill und K. H. Meyer, Z. Krist. **67**, 500 bis 507. 1928, siehe dort auch weitere Literatur. [3]) A. Müller, Nature **116**, 45. 1925.

K. H. Meyer[1]) zu berücksichtigen, dass der Reflex (1 0 0) stark geschwächt ist und die zweite Ordnung sehr verstärkt wird. Versehen wir demgemäss die intensivste Linie dieses Systems mit (2 0 0), so ergibt sich an den verschiedenen untersuchten Salzen für diese Netzebenenschar eine Periode von im Mittel 7·5 Å, als Länge der a-Achse des Elementarkörpers. Dieser an den vorliegenden Na-Salzen gemessene Wert ist vereinbar mit den Bestimmungen der a-Achse an Fettsäuren.

Neben diesen beiden genannten Reflexsystemen erscheint als drittes ein System von Interferenzen, deren Lage sich mit der Länge der Kohlenstoffkette im Molekül der fettsauren Salze systematisch ändert. Die Lage dieser Reflexe gibt Aufschluss über die Länge der c-Achse im Elementarkörper. Da die Identitätsperiode längs dieser Achse bei den hier untersuchten Salzen höherer Fettsäuren sehr gross ist, erscheinen die entsprechenden Reflexe unter sehr kleinen Winkeln. Demgemäss sind in den Diagrammen, die in der Kammer von 57·2 mm Durchmesser auf zylindrischem Film aufgenommen wurden, erst höhere Ordnungen von Reflexen (0 0 1) erkennbar. Da bei den erkennbaren Interferenzen die Ordnung der Reflexion nicht durch die Indizierung des gesamten Diagramms ermittelt werden kann, wurde eine Vermessung dieses Systems von Linien auf andere Weise versucht. Es wurden dazu die vorliegenden Präparate in Kammern so hoher Auflösung untersucht, dass die Reflexionen erster Ordnung frei vom Durchstossstrahl klar auftraten. Erkennbar waren die ersten Ordnungen dieses Systems an ihrer besonders hohen Intensität und weiterhin daran, dass bei noch weiter getriebener Auflösung innerhalb dieser intensiven Reflexe keine weiteren mehr auftraten. Als Beispiele derartiger Aufnahmen, die auf Planfilms mit Fe_K-Strahlung aufgenommen wurden, seien die Fig. 9 bis 12 angeführt.

Die Fig. 9 bis 11, die bei gleichem Abstand des Planfilms vom Präparat unter sonst gleichen äusseren Bedingungen aufgenommen wurden, lassen sehr deutlich den Gang der längsten Identitätsperioden mit veränderter Moleküllänge erkennen.

Die gleichen Aufnahmen lassen eine Aufspaltung der Reflexe erkennen. Diese rührt daher, dass infolge der Absorption der sehr weichen angewandten Strahlung im Präparat beide Seiten desselben getrennt reflektieren. Dieser Effekt wird erst merklich bei sehr hoher Auflösung der Aufnahmen selbst oder bei grossem Übersetzungsverhältnis beim Photometrieren von Aufnahmen geringer Auflösung.

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 447.

Die aus den Diagrammen berechneten Werte für diese Identitätsperioden[1]) bei den einzelnen Salzen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Die Intensitätsmaxima der Interferenzen aller Ordnungen von (0 0 1) und von (2 0 0) liegen auf dem Äquator der Faserdiagramme.

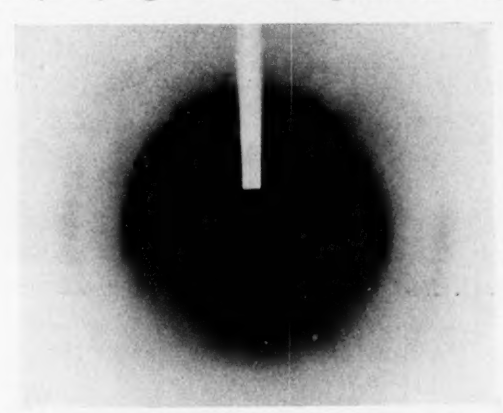


Fig. 9. *Na*-Nonylat (C_9) Fe_K; Planfilm $e = 130$ mm.

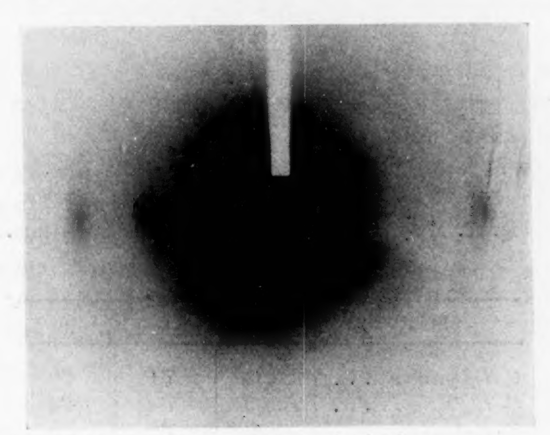


Fig. 10. *Na*-Caprinat (C_{10}) Fe_K; Planfilm $e = 130$ mm.

Demgemäss rühren diese Reflexe her von Netzebenen, die zur Zone der Faserachse, also auch der Längsachse des gestreckten Micels gehören. Dieser Befund ist in seinen Konsequenzen sehr bemerkenswert.

[1]) Für eine Reihe von festen Kaliumsalzen höherer Fettsäuren wurden von S. H. Piper (J. Am. chem. Soc. **1929**, 236) die Werte von *c* bestimmt. Sie stimmen nahezu überein mit den hier für die entsprechenden Natriumsalze gefundenen Werten der *c*-Achse.

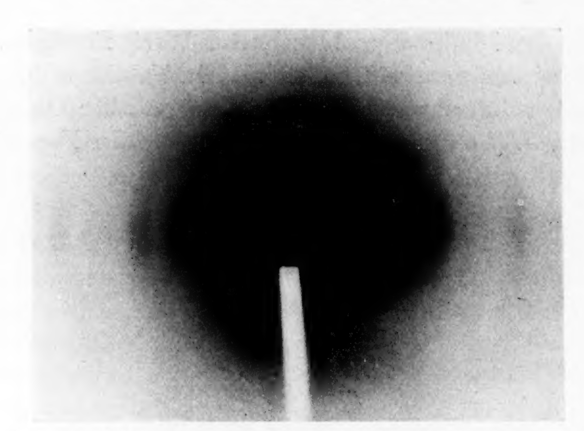


Fig. 11. *Na*-Undecylat (C_{11}) Fe_K; Planfilm $e = 130$ mm.

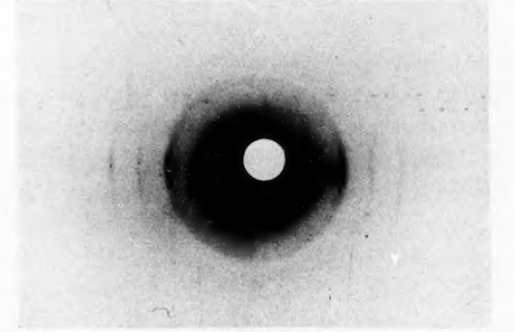


Fig. 12. *Na*-Oleat ($C_{18} =$) Fe_K; Planfilm $e = 91$ mm.

Tabelle 3.

Salz	e	a	b
$C_9H_{17}O_2Na$	22·5	7·4	4·9
$C_{10}H_{19}O_2Na$	24·9	7·4	4·9
$C_{11}H_{21}O_2Na$	27·3	7·6	5·0
$C_{12}H_{23}O_2Na$	30·1	7·6	—
$C_{14}H_{27}O_2Na$	33·9	7·2	5·0
$C_{18}H_{32}O_2Na$ [1])	42·9	7·6	4·9

[1]) Das Volumen des *Na*-Oleatmoleküls ergibt sich aus den Röntgendiagrammen geringer, als aus den Vermessungen an kondensierten Oberflächenschichten (vgl. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 491 bis 492. Leipzig 1930) durch Du Nouy (Phil. Mag. (6) 48, 664. 1924). Die Ursache dieser Differenz liegt in dem grösseren Raumbedarf der in Oberflächenschichten enthaltenen Moleküle infolge ihrer Brownschen Bewegung in der Ebene der Schicht.

Denn die Reflexionen, die in ihrer Lage von der Länge der Kohlenstoffkette abhängen, rühren von Netzebenen her, deren Abstände bestimmt sind durch die Länge zweier Molekeln des fettsauren Salzes (vgl. Fig. 13). Diese gestreckten Ketten stossen mit ihren CH_3-Gruppen aneinander, und die an beiden Enden dieses Doppelmoleküls liegenden Carboxylgruppen besetzen die Netzebenen $A-A'$, die die c-Achse unter einem bestimmten Winkel β schneiden (Fig. 13). Der Abstand dieser Netzebenen ist also proportional der Länge des Moleküls und ändert sich systematisch mit veränderter Ausdehnung der Kohlenstoffkette.

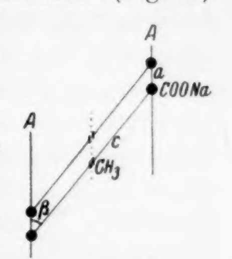


Fig. 13.
Lage der Moleküle zu den Netzebenen stärkster Reflexion.

Da diese Netzebenen ein System von Interferenzen ergeben mit maximalen Intensitäten auf dem Äquator des Faserdiagramms, müssen sie parallel zur Faser- und Micelachse stehen. Demgemäss müssen die gestreckten Moleküle, deren Carboxylgruppen in diesen Netzebenen liegen, senkrecht zur Faser- und Micelachse stehen. Es sei nachdrücklich darauf hingewiesen, dass dieser Befund völlig unabhängig ist von der Möglichkeit der Indizierung der Diagramme, und dass er sich bereits mit Notwendigkeit ergibt aus der Beobachtung der Reflexion dieser Netzebenenscharen auf dem Äquator des Faserdiagramms.

Ebenso haben die Reflexe (2 0 0) und deren höhere Ordnungen ihre Maxima auf dem Äquator. Demgemäss liegt auch die dazugehörige Netzebenenschar, deren Abstände durch die a-Achse gegeben sind, parallel zur Faserachse.

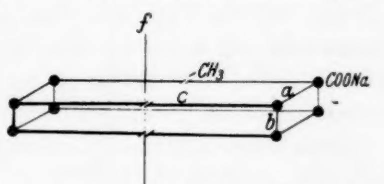


Fig. 14. Lage des Elementarkörpers zur Längsachse des gestreckten Micels.

Aus diesen Befunden ergibt sich die in Fig. 14 dargestellte Lage des Elementarkörpers relativ zur Faserachse f. In Richtung der Faserachse tritt die relativ kürzeste Identitätsperiode (b) auf, wie es auch sonst bei Faserdiagrammen durchweg der Fall ist.

Die Lage der Fettsäureketten senkrecht zur Micelachse, die sich aus den Befunden ergibt, erscheint als sehr überraschend. Denn nach den Erfahrungen an anderen Stoffen mit ausgeprägter Faserstruktur hätte man mit der Wahrscheinlichkeit rechnen dürfen, dass die langen Ketten in Richtung der Faserachse liegen.

Es besteht also hier ein deutlicher Unterschied in der Aggregation von Faserbausteinen mit zahlenmässig unbegrenzter Länge [z. B. die Hochpolymeren von STAUDINGER[1]) oder Cellulose] gegenüber den Molekülen mit Kettengestalt begrenzter Länge[2]) (z. B. fettsaure Salze). Diese Verschiedenheit prägt sich auch in den äusseren Eigenschaften beider Typen von Fasergebilden aus. Die Fasern aus Bausteinen mit zahlenmässig unbegrenzter Länge (z. B. Cellulose) zeigen eine erhebliche Zerreissfestigkeit beim Zug in der Richtung der Faserachse, während die Seifenfäden trotz guter Orientierung der abgeschlossenen definierten Moleküle eine geringe Festigkeit haben.

Trotz dieses Unterschieds in der Lage der Ketten im Cellulosefaden einerseits und im Seifenmicel andererseits besteht eine Übereinstimmung in der Lage der Gleitflächen relativ zur Richtung der Faserachse. Die Gleitflächen werden hier gebildet durch die Netzebenenscharen, die mit Methylgruppen besetzt sind (vgl. Fig. 15b, $G-G'$) und die parallel zu den Netzebenen liegen, die mit den Carboxylgruppen besetzt sind. Diese Gleitflächen liegen hier parallel zur Faserachse, wie es auch von Faserstoffen her bekannt ist.

Die Einschaltung von parallelen Netzebenen schwachen Reflexionsvermögens (Gleitflächen) in die Mitte zwischen die mit Carboxyl besetzten stark reflektierenden Netzebenenscharen hat einen Einfluss auf die Änderung der Intensität der Reflexe dieser Netzebenen mit steigenden Ordnungen. Von TRILLAT[3]) wurde bereits errechnet, dass in einem solchen Falle die geradzahligen Ordnungen der Reflexion geschwächt sein müssten, während die ungradzahligen verstärkt würden. Diese Intensitätsverteilung ist auch in vorliegendem Falle gut feststellbar; sie ist besonders deutlich zu erkennen in Fig. 12, einem Diagramm hoher Auflösung eines *Na*-Oleatfadens.

e) Verteilung der Ladungen auf die Oberfläche des Seifenmizellions.

Aus der Lage des Elementarkörpers zur Micelachse lässt sich Aufschluss gewinnen über die Verteilung der elektrischen Ladungen auf die verschiedenen Teile der Oberfläche der stäbchenförmigen Partikeln. Das kristallisierte Micel der Seifen wird durch die Aufladung zum

---

[1]) Vgl. H. STAUDINGER, Koll. Z. **53**, 19. 1930, daselbst ausführliche weitere Literaturangaben. [2]) Vgl. dazu V. M. GOLDSCHMIDT, „Kristallchemie und Röntgenforschung" in Ergebnisse der technischen Röntgenkunde, S. 178. Leipzig 1931.
[3]) M. TRILLAT, Ann. Physique (10) **6**, 48 bis 55. 1929.

Mizellion. Dessen Ladungen rühren her von der Dissoziation der *COONa*-Gruppen, die in der Oberfläche des kristallinen Micels liegen. Das Fettsäureion verbleibt dabei im Verband des Gitters und erteilt dem Mizellion die negative Ladung. Die Ursache für das Verbleiben dieser Ionen im Gitterverband trotz der Anhäufung gleichsinniger Ladungen in einer Fläche (vgl. z. B. die Ebene *AB* in Fig. 15b) dürfte beruhen in der Verknüpfung der zweiten Carboxylgruppe der Doppelmoleküle durch starke Dipolkräfte mit den Carboxylgruppen des

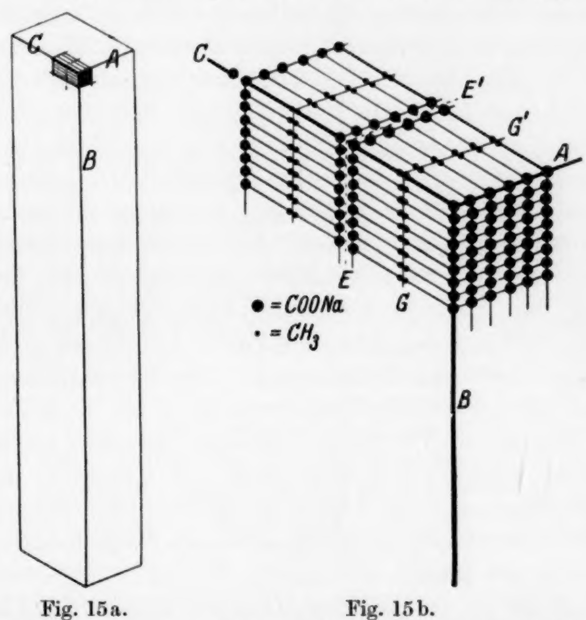


Fig. 15a. Fig. 15b.

Anordnung der Moleküle relativ zu den Achsen des gestreckten Micels und Ladungsdichte auf dessen einzelnen Oberflächenbezirken.

benachbarten inneren Doppelmoleküls[1]) (vgl. *E—E'* in Fig. 15). Dazu kommt als weiterer Einfluss die Kohäsion der dichtgelagerten langen Ketten, die der abstossenden Wirkung der gleichsinnig geladenen, aussenstehenden dissoziierten Carboxylgruppen entgegenwirkt. Die abdissoziierten Alkaliionen bilden als lockerer Ionenschwarm die äussere Belegung der diffusen elektrischen Doppelschicht der Mizelle.

Auf Grund dieser Vorstellungen ist die Ladungsdichte *L* des Mizellions, d. h. die Zahl der Ladungen bezogen auf die Flächeneinheit,

[1]) Vgl. H. Mark, Z. angew. Ch. 44, 529. 1931.

gegeben durch die Zahl der Carboxylgruppen in den einzelnen Teilen der Oberfläche des kristallisierten Micels.

Die Verteilung der Carboxylgruppen ist zu ersehen aus den Fig. 15a und 15b. Von diesen stellt die Fig. 15a schematisch ein gestrecktes Micel dar, dessen oberer schraffierter Bezirk in Fig. 15b im einzelnen gezeichnet ist. Es ist daraus zu ersehen, dass die Ebene AB gleichmässig und dicht mit Carboxylgruppen besetzt ist. Auf den Flächen BC und AC sind diese parallel zur Micelachse in Reihen angeordnet, deren Abstände durch die Länge der Achse c des Elementarkörpers gegeben sind. Dabei sind die Flächen BC insgesamt dichter besetzt als die Flächen AC. Die letztgenannten, am dünnsten besetzten Flächen sind die Kopfflächen des Micelstäbchens. Dieser Befund ist im anderen Zusammenhang wichtig geworden für die Untersuchung des Vorgangs der Aggregation solcher gestreckter Teilchen bei der Sol-Gelumwandlung[1]). Der Abstand der Reihen von Carboxylgruppen in den Flächen CA und CB ist proportional der doppelten Länge der Kohlenstoffkette im Molekül des jeweils vorliegenden Salzes. Demgemäss verhalten sich, wie auch aus der Fig. 15 hervorgeht, die Ladungsdichten der Fläche CA zu der von CB umgekehrt proportional den Achsen a und b des Elementarkörpers, also wie b zu a. Für a wurde der Wert 7·5 Å, für b der Wert 4·9 bis 5·0 Å gefunden. Demgemäss ist die Ladungsdichte der einen Längsseite CB des Micels um etwa 50% grösser als die der Kopffläche CA. Da a und b unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette im Molekül sind, gilt für dieses Flächenpaar die gefundene Proportion unabhängig von der Länge der jeweils vorliegenden Kette.

Weit grösser als im eben besprochenen Fall ist der Unterschied der Ladungsdichte L der Fläche AB gegenüber den Flächen CB oder CA. Hier ist die Proportion der Ladungsdichten nicht unabhängig von den Moleküllängen. Das Verhältnis der Ladungsdichten der dichtest besetzten Längsfläche AB zu der der Fläche CB bzw. CA ist gegeben durch die Proportionen $\frac{L_{AB}}{L_{CB}} = \frac{c}{2a}$ bzw. $\frac{L_{AB}}{L_{AC}} = \frac{c}{2b}$, unter der Voraussetzung, dass die auf den Aussenflächen CB und CA in Reihen angeordneten Carboxylgruppen sämtlich dissoziiert sind. Für den Fall des Natriummyristats z. B. wird unter dieser Voraussetzung

[1]) Vgl. in dieser Zeitschrift die nachstehende Abhandlung von P. A. Thiessen, „Der Aufbau des Gerüstes bei der Sol-Gelumwandlung eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilchen".

die Proportion $\frac{L_{AB}}{L_{AC}} = \frac{34{\cdot}9}{10}$. Die Ladungsdichte der Stirnfläche AC des Micels zu der auf den Seitenflächen CB bzw. BA verhält sich in diesem Falle etwa wie 1:1·5:3·5. Für den Fall, dass die Carboxylgruppen der Reihen auf den Flächen AC und CB[1]) nicht sämtlich dissoziiert sind, verschiebt sich diese Proportion weiter zugunsten der dichtest besetzten Fläche.

Unabhängig von derartigen Modifikationen im einzelnen bleibt indes der Befund bestehen, dass die Ladungsdichten auf verschiedenen Teilen der Oberfläche eines Seifenmizellions[2]) verschieden sind und dass die Stirnflächen des gestreckten Mizellions am wenigsten dicht mit Ladungen besetzt sind.

Die angegebene Berechnung des Verhältnisses der Ladungsdichten auf verschiedenen Bezirken der Oberfläche des Micels hat zur Voraussetzung, dass die Ebene, in der die Carboxylgruppen zweier Systeme von Doppelmolekülen zusammenstossen (Ebene $E—E'$ in Fig. 15b), eine Spaltfläche ist. Die Flächen bester Spaltbarkeit liegen, wie das Experiment zeigt, parallel zur Fläche (0 0 1). Es kämen also grundsätzlich in Frage die Ebenen $E—E'$ (aneinandergrenzende Carboxylgruppen) und die Ebenen $G—G'$ (aneinandergrenzende Methylgruppen). Welche von diesen parallelen Ebenen tatsächlich Spaltflächen sind, lässt sich an derart weichen Kristallen durch Spaltungsversuche unmittelbar nicht entscheiden.

In der Ebene $G—G'$ sind die Gitterkräfte zwischen den benachbarten Methylgruppen infolge deren geringer Polarisierbarkeit klein[3]). Möglicherweise sind deshalb die Widerstände gegen eine Spaltung längs dieser Fläche gering. Sicher ist, dass eine Verschiebung parallel zu dieser Ebene leicht erfolgen kann, und dass daher diese Ebene eine Gleitfläche ist. Bei der Gleitung treten aber hier keine abstossenden Dipolkräfte auf, so dass eine Spaltung längs dieser Fläche nicht ohne weiteres vorauszusehen ist.

Dagegen lassen sich Gründe dafür anführen, dass die Ebenen $E—E'$, in der die Carboxylgruppen zusammenstossen und durch Dipolkräfte aneinandergebunden sind[3]), Spaltflächen sind. Denn die feste Verknüpfung der aneinandergrenzenden Carboxylgruppen zweier Doppelmoleküle durch Dipolkräfte kann nur erfolgen, wenn die polaren Stellen der einander gegenüberliegenden Carboxylgruppen angeordnet sind wie in einem Ionengitter, d. h. wenn jeweils Stellen entgegengesetzter Polarität benachbart sind. In einem solchen Falle führt bereits eine geringe gegenseitige

---

[1]) Über die Gruppierung der Carboxylgruppen in den inneren Netzebenen liegen noch keine einwandfreien Erkenntnisse vor. Es wäre dazu erforderlich, gut ausgebildete Einkristalle der entsprechenden fettsauren Salze zu untersuchen; die Ausdehnung der Untersuchung in dieser Richtung ist beabsichtigt. [2]) Es ist leicht zu erkennen, dass die Unterschiede in den Ladungsschichten verschiedener Bezirke der Oberfläche von Seifenmicelen mit steigender Molekülgrösse zunehmen. Auf Folgerungen daraus wird an anderer Stelle zurückzukommen sein. [3]) Vgl. H. Mark, Z. angew. Ch. **44**, 529. 1931.

Verschiebung der Carboxylgruppen parallel zu der Ebene $E—E'$ (Fig. 15b) zu einer Störung des elektrostatischen Gleichgewichts und zum Auftreten starker abstossender Kräfte zwischen den aneinandergrenzenden Carboxylgruppen. Damit sind die Bedingungen für die Spaltung längs der Ebene $E—E'$ erfüllt.

Für das Vorliegen einer Spaltfläche in einer solchen Ebene spricht noch ein weiteres Argument. Denn würde nur in der Gleitfläche $G—G'$ Spaltbarkeit vorliegen und nicht in der Ebene $E—E'$, so würde der Kristall in der Richtung der c-Achse nach aussen begrenzt sein durch die Fläche $G—G'$. In dieser Ebene stünden also Methylgruppen in der Oberfläche des kristallinen Micels. Dann wäre die elektrische Ladung des Mizellions lediglich verursacht durch die wenigen, in Reihen angeordneten Carboxylgruppen der Flächen CB und CA (Fig. 15b). Damit stünde aber im Widerspruch die aus Leitfähigkeit und Überführung im elektrischen Feld beobachtete starke Ladung der Mizellionen in diesen Systemen. Diese wird dagegen vollauf verständlich, wenn die Ebene, in der die Carboxylgruppen der Doppelmoleküle zusammenstossen, eine Spaltfläche ist und wenn demgemäss der Kristall in der Richtung der c-Achse durch eine solche mit dissoziierbaren Gruppen dicht besetzte Fläche begrenzt ist. Die bezeichnete Anordnung in der Ebene, die das kristalline Micel senkrecht zur Richtung der c-Achse begrenzt, genügt ausserdem der Forderung, dass in der abschliessenden Molekülschicht die hydrophilen Gruppen zum Wasser gerichtet sind.

Zusammenfassung.

1. Durch Röntgenaufnahmen wird die kristalline Natur der Micele in Hydrogelen und Hydrosolen von Alkalisalzen höherer Fettsäuren erwiesen. Die Struktur dieser Micele ist in Hydrosolen und Hydrogelen unabhängig vom Wassergehalt dieser Systeme und ist völlig identisch mit dem Feinbau der entsprechenden trockenen Salze, die aus organischen Lösungsmitteln kristallisieren.

2. Die Wasserbindung in den Seifengelen erfolgt lediglich intermicelar durch Füllung kapillarer Hohlräume.

3. Aus Hydrogelen der Natriumsalze verschiedener mittlerer und höherer Fettsäuren werden Fäden gesponnen, in denen die Micele gerichtet sind. Röntgenaufnahmen an solchen Fäden ergeben, dass die Moleküle des jeweils vorliegenden fettsauren Salzes senkrecht stehen zur langen Achse des stäbchenförmigen Micels.

4. Die Kenntnis der Molekülorientierung in den Seifenmicelen gibt Aufschlüsse über die Verteilung der elektrischen Ladungen auf die verschiedenen Oberflächenbezirke der Teilchen in Hydrosolen und Hydrogelen von Seifen. Es ergibt sich unter anderem, dass die Stirnflächen der gestreckten, stäbchenförmigen Partikeln am wenigsten dicht mit elektrischen Ladungen besetzt sind.

Der Aufbau des Gerüstes bei der Sol-Gelumwandlung eines kolloiden Systems mit stäbchenförmigen Teilchen.

Von

P. A. Thiessen.

(Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 31.)

Die Vorgänge beim Aufbau des Gerüstes bei der Umwandlung eines *Na*-Oleathydrosols in das Gel unter konstant bleibenden äusseren Bedingungen werden lückenlos zurückgeführt auf Grösse, Gestalt, Raumerfüllung und Molekülorientierung der im Grundsystem vorhandenen Partikeln.

Einleitung.

Die Umwandlungen in kolloiden Systemen ergeben sich im allgemeinsten Falle als verwickelte Wechselbeziehungen zwischen chemischen und physikalischen Wirkungen. Diese beiden Einflüsse lassen sich trennen, wenn Systeme untersucht werden, die ihrem Material nach bei den gewählten Versuchsbedingungen chemisch nicht zu reagieren vermögen (z. B. kolloides Gold bei der Elektrolytkoagulation), oder bei denen man die chemischen Vorgänge völlig überblicken kann (z. B. Alkalipeptisation einer definierten Zinnsäure).

Von den nach Abzug der chemischen Einflüsse verbleibenden Faktoren bilden Grösse, Gestalt und Raumerfüllung der kolloiden Partikeln die Grundlage für eine „Strukturlehre der Kolloide", deren Zweckmässigkeit und heuristische Bedeutung besonders nachdrücklich von R. Zsigmondy[1]) betont wurde.

Eine leistungsfähige Strukturlehre der Kolloide muss in der Lage sein, aus den oben angeführten Strukturelementen in Verbindung mit einfachen physikalischen Vorstellungen, wie z. B. von der elektrischen Ladung der Teilchen, charakteristische Erscheinungen an Kolloiden in ihren Grundzügen lückenlos deuten zu können.

Ein derartiger Versuch soll im folgenden durchgeführt werden bei der Verfolgung der Sol-Gelumwandlung an einem übersichtlichen System.

---

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Bd. I, Kap. 16 bis 26.

Material der Untersuchung.

Die Untersuchung wurde durchgeführt an kolloiden Zerteilungen von Natriumoleat in Wasser. In solchen Systemen liegt der bei weitem überwiegende Anteil der zerteilten Substanz in Form von Partikeln kolloider Dimensionen vor. Mit diesen steht ein gewisser Anteil molekular gelösten fettsauren Salzes im Gleichgewicht, dessen Lage von Konzentration und Temperatur abhängt. Dieser echt gelöste Anteil an fettsaurem Salz ist aber der Menge nach äusserst geringfügig neben dem kolloid gelösten Anteil.

Der Übergang vom Hydrosol zum Hydrogel ist bei diesen Systemen sehr charakteristisch. Das klare, ziemlich leichtflüssige Hydrosol geht zunächst über (z. B. durch langsame Abkühlung oder Zunahme der Konzentration) in eine klare formfeste Gallerte, und diese wandelt sich schliesslich um in ein opakes, dichtes weisses Gel. Die klare Gallerte ist nur beständig in einem engen Bereich von Konzentration und Temperatur; sie steht in Lichtdurchlässigkeit und elektrischen Leitvermögen dem Hydrosol sehr nahe[1]), in der Viscosität dagegen nähert sie sich dem opaken Gel.

Eine Reihe experimenteller Erfahrungen vermitteln eine gewisse Kenntnis des Zerteilungszustands in den verschiedenen Erscheinungsformen.

Die Struktur des opaken Gels ist dank einer ausführlichen ultramikroskopischen Untersuchung von Zsigmondy und Bachmann[2]) gut bekannt. Sie ist charakterisiert durch das Auftreten von dichten Bündeln langer Fäden. Die Gelfäden zeigen Eigendoppelbrechung, sind also kristallin, und es liegt nahe, die Bildung dieser Fadenbündel als einen Kristallisationsprozess aufzufassen.

Über die Struktur der klaren Gele von *Na*-Oleat, die zunächst aus dem Hydrosol entstehen, war bislang nur sehr wenig bekannt. Zsigmondy und Bachmann[3]) wiesen zwar in klaren Gallerten, die sie durch vorsichtiges Aufschmelzen des opaken Gels erhielten, das Vorliegen von Fäden nach. Doch war damit noch nicht bewiesen, dass diese im klaren Gel auch vorliegen, wenn dieses vom Hydrosol her

---

[1]) J. MacBain und M. E. Laing, Trans. chem. Soc. **117**, 1506. 1920. [2]) R. Zsigmondy und W. Bachmann, Koll. Z. **11**, 145. 1912. Vgl. ferner MacBain, Darke und Salmon, Pr. Roy. Soc. (A) **98**, 395. 1921. [3]) R. Zsigmondy und W. Bachmann, Koll. Z. **11**, 145. 1912. P. A. Thiessen, Koll. Z. **46**, 353. 1928. R. Zsigmondy, Koll. Z. **47**, 97. 1929.

dargestellt wird. Denn beim Abbau der vorgebildeten Fadenbündel des opaken Gels liegen andere Bedingungen vor als im Hydrosol.

Für die vorliegende Untersuchung ist es besonders notwendig, an den Hydrosolen möglichst eingehende Erfahrungen zu sammeln über die Natur der dort vorliegenden Partikeln. Denn diese sind die Bausteine, aus denen sich bei den Umwandlungen die höheren Strukturelemente zusammensetzen. Über diese hatte man bereits früher Aufschluss zu gewinnen versucht durch Messung des elektrischen Leitvermögens[1]), der Überführung im elektrischen Felde[2]) und durch Ultrafiltration[2]). Aus diesen Untersuchungen liess sich schliessen, dass die Partikeln recht gross seien, dass der Stromtransport in diesen Systemen praktisch ausschliesslich durch die Mizellen besorgt wird, dass diese vermutlich aus neutralem fettsaurem Salz bestehen und durch Fettsäureionen aufgeladen seien.

Um zuverlässige Voraussetzungen zu schaffen für die Erkenntnis der Vorgänge bei der Sol-Gelumwandlung vom Standpunkt der Strukturlehre, musste zunächst versucht werden, die Kenntnisse über die Partikeln der Hydrosole, als den vermutlichen Trägern der Umwandlungen, wesentlich zu vertiefen. Dies geschah durch Untersuchungen im polarisierten Lichte[3]) und im Röntgenlichte[4]).

Bei der Untersuchung der Doppelbrechung strömender Sole[3]) erwiesen sich die Partikeln der *Na*-Oleathydrosole als Stäbchen. Eine Eigendoppelbrechung, die der erzwungenen Strömungsdoppelbrechung überlagert war, liess auf die kristalline Natur der gestreckten Partikeln schliessen. Diese Befunde konnten durch die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen[4]) gestützt und erheblich erweitert werden. Es ergab sich, dass die Partikeln in Hydrosolen von *Na*-Oleat bei Zimmertemperatur (15° bis 17° C) aus kristallisiertem, wasserfreiem, neutralem fettsaurem Salz bestehen. Ferner wurde festgestellt, dass in den Micelen die Moleküle des fettsauren Salzes senkrecht liegen zur langen Achse der Stäbchen. Schliesslich liess sich zeigen, dass die elektrischen Ladungen auf verschiedene Bezirke der Oberfläche des Stäbchens, das

---

1) J. MacBain und M. E. Laing, Trans. chem. Soc. **117**, 1506. 1920. W. Leeten, Inaug. Diss. Göttingen 1923. 2) J. MacBain und Jenkins, Trans. chem. Soc. **123**, 2417. 1923. W. Leeten, Inaug.-Diss., Göttingen 1923. J. MacBain und Bowden, Trans. chem. Soc. **123**, 2417. 1923. 3) P. A. Thiessen und E. Triebel, Gestalt der Teilchen in Hydrosolen von *Na*-Oleat, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 309. 1931. 4) P. A. Thiessen und R. Spychalski, Anordnung der Moleküle in Seifenmicelen (vgl. die vorstehende Arbeit in dieser Zeitschrift).

das „Mizellion“ darstellt, verschieden dicht verteilt sind; als Flächen dünnster Besetzung mit Ladungen erwiesen sich die Stirnflächen der Stäbchen.

Nachdem über die Natur der Partikeln in den Hydrosolen, als den Grundsystemen der Umwandlung, eingehende Erfahrungen gesammelt wurden, musste noch festgestellt werden, ob tatsächlich während der Umwandlung nicht mit chemischen Veränderungen der zerteilten Substanz zu rechnen war. Auch über diesen Punkt gaben die Röntgenaufnahmen Aufschluss. Denn im Hydrosol und im Hydrogel, unabhängig von Konzentration und Vorbehandlung, erwies sich die zerteilte Substanz bei der Versuchstemperatur stets unverändert als neutrales, fettsaures kristallisiertes Salz[1]).

Damit sind wir im vorliegenden Falle in die Lage versetzt, an einem chemisch und physikalisch wohl definiertem System, ausgehend von genau bekannten Strukturelementen im Grundsystem, und ungestört durch mitwirkende chemische Einflüsse, die Sol-Gelumwandlung verfolgen zu können vom Standpunkt der Strukturlehre der Kolloide.

Untersuchung der Sol-Gelumwandlung.

Ein Gel von *Na*-Oleat kann dargestellt werden durch Abkühlung eines Hydrosols bei konstanter Konzentration oder durch Erhöhung der Konzentration bei konstanter Temperatur (Abdampfen von Wasser). In beiden Fällen würde die Sol-Gelumwandlung unter veränderten äusseren Bedingungen erfolgen, wodurch die Deutung der Ergebnisse sehr erschwert würde.

Es gibt indes eine Möglichkeit, diesen Vorgang zu verfolgen bei völlig konstanten äusseren Bedingungen. Als Grundlage dafür dient die Beobachtung, dass in solchen Systemen die Einstellung der von Temperatur und Konzentration abhängigen Gleichgewichte plötzlichen Änderungen dieser Faktoren nur langsam folgt. Dies wurde im vorliegenden Fall in folgender Weise ausgenutzt[2]):

Ein 15%iges *Na*-Oleathydrosol, das bei der Versuchstemperatur (+10° C) im stabilen Endzustand ein Gel sein würde, wird warm in das Vorratsgefäss eines Apparats gefüllt, in dem das elektrische Leitvermögen und die Strömungsdoppelbrechung gemessen werden können[3]).

---

[1]) Vorausgesetzt ist dabei selbstverständlich, dass im Verlauf der Untersuchung die Luftkohlensäure ferngehalten wird. [2]) Diese Versuche wurden gemeinsam mit Fräulein Dr. E. Triebel durchgeführt. [3]) Vgl. P. A. Thiessen und E. Triebel, Gestalt der Teilchen in Hydrosolen von *Na*-Oleat, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 309. 1931.

Darin wird es 30 Minuten in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei stellt sich der bei dieser hohen Temperatur beständige Zerteilungszustand ein. Dann wird das Gefäss für etwa 1 bis 2 Minuten in ein Kältebad von $-10°$ C gebracht. Durch die rasche Abkühlung wird der Zustand, der bei der hohen Temperatur vorlag, annähernd bewahrt. Nach dem Abschrecken wird das Gefäss mit dem gekühlten flüssigen Hydrosol auf die Versuchstemperatur von $+10°$ C gebracht. Es wandelt sich dann im Laufe von einigen Stunden über eine glasklare Gallerte in ein opakes, festes Gel um. Die Umwandlung erfolgt also bei konstanter Temperatur und Konzentration und genügend langsam, um messend verfolgt werden zu können.

Zur Aufklärung der Umwandlung im Rahmen der hier gestellten Aufgabe müssen Grössen gemessen werden, die in einer einfachen und durchsichtigen Beziehung stehen zu den Änderungen der Struktur. Wie bereits erwähnt, ist diese in Hydrosolen und Hydrogelen verschieden, wobei indes die stoffliche Zusammensetzung der Strukturelemente in beiden Zuständen die gleiche bleibt. Demgemäss sind es lediglich Aggregationsvorgänge, die die Umwandlung bewirken. Es lässt sich begründen, dass als geeignete Messgrössen dafür in Frage kommen einerseits die Bestimmung des Ganges der Strömungsdoppelbrechung und andererseits der elektrischen Leitfähigkeit während der Umwandlung.

Gang der Strömungsdoppelbrechung während der Umwandlung.

Für die Art der Aggregation kleiner stäbchenförmiger Teilchen bis zu den im Gel ultramikroskopisch erkennbaren Faserbündeln liegen grundsätzlich zwei Möglichkeiten vor, die den Gang der Doppelbrechung verschieden beeinflussen müssen. Entweder lagern sich die gestreckten Partikeln zunächst mit ihren Längsseiten zu kurzen Bündeln zusammen, die sich nachher mit ihren Schmalseiten aneinanderreihen zu langen Ketten. In diesem Falle ginge das Dickenwachstum dem Längenwachstum voran. Oder die einzelnen Stäbchen des Hydrosols treten zunächst mit ihren schmalen Stirnseiten zusammen unter Bildung langer Fäden, die dann ihrerseits sich zu Faserbündeln zusammenlagern. In diesem Falle erfolgte das Längenwachstum vor dem Dickenwachstum.

Bei einer gegebenen Strömungsgeschwindigkeit in ein und derselben Kapillare beruht die Stärke der erzwungenen Doppelbrechung auf der Orientierbarkeit der Teilchen. Diese hängt wiederum ab vom

Achsenverhältnis der Partikeln. Je grösser der Unterschied in der Länge einer Achse gegenüber den anderen ist, desto stärker werden bei gegebenem Geschwindigkeitsgefälle die Partikeln ausgerichtet. Im Falle eines vorangehenden Dickenwachstums bei der Aggregation verschiebt sich das Achsenverhältnis zu ungunsten der langen Achse, im zweiten Falle (vorangehendes Längenwachstum) zugunsten der langen Achse. Bei gleichbleibendem Quantum der kolloid zerteilten Substanz und unter gleichbleibenden äusseren Bedingungen für die Strömung sollte demnach im ersten Fall die erzwungene Doppelbrechung während der Aggregation zurückgehen, im anderen Fall ansteigen.

In einem unterkühlten 15%igem Hydrosol von *Na*-Oleat wurde bei konstanter Konzentration und Temperatur (siehe oben) während der Umwandlung zum Hydrogel die Strömungsdoppelbrechung in verschiedenen Abständen vom Moment des Abschreckens an gemessen[1]). Die Untersuchung erfolgte in einer früher beschriebenen Anordnung[2]) mit einem Babinet-Kompensator hoher Empfindlichkeit (geringe Steigung der Quarzkeile). Bei diesem entsprachen 13·03 Trommelumdrehungen dem Gangunterschied einer *Na*-Lichtwellenlänge. Die Ablesegenauigkeit betrug ± 0·05 Trommelumdrehungen. Die Strömungsgeschwindigkeit in einer kapillaren Küvette mit quadratischem Querschnitt von $5{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ cm² betrug 18 cm/sec.

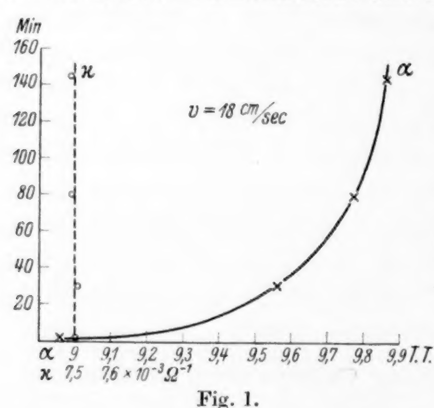


Fig. 1.

Die Ergebnisse dieser Messung sind dargestellt in der Kurve *a* der Fig. 1 [Ordinate: Zeit in Minuten, Abszisse: Doppelbrechung in Trommelumdrehungen (*TT*) des Babinet-Kompensators]. Es ist aus dieser Kurve zu ersehen, dass im Verlauf der Umwandlung während mehr als 2 Stunden die Strömungsdoppelbrechung dauernd ansteigt bis zum Erreichen eines Sättigungswertes[3]). Die Zunahme der Doppel-

[1]) Diese Versuche wurden gemeinsam mit Fräulein Dr. E. Triebel durchgeführt. [2]) Vgl. P. A. Thiessen und E. Triebel, Gestalt der Teilchen in Hydrosolen von *Na*-Oleat, Z. physikal. Ch. (A) **156**, 309. 1931. [3]) Das Erreichen eines Sättigungswertes kommt dadurch zustande, dass bei der gegebenen Strömungsgeschwindigkeit die Partikeln sämtlich die bestmögliche Orientierung erreicht haben,

brechung im Verlauf von mehr als 2 Stunden während der Sol-Gelumwandlung ist nur vereinbar mit einem vorherrschenden Längenwachstum der Fäden in dieser Periode der Umwandlung.

Der an sich mögliche Einwand, dass eine Zunahme der Strömungsdoppelbrechung auch verursacht sein könnte durch Neubildung gestreckter Micele aus ursprünglich molekular gelöstem fettsaurem Salz ist hier nicht stichhaltig. Denn die Gesamtmenge des kristalloid zerteilten *Na*-Oleats, das im Gleichgewicht steht mit dem kolloid zerteilten Anteil, ist neben diesem, wie sich durch Ultrafiltrationsversuche leicht feststellen lässt, verschwindend gering. Sie könnte nur zur Neubildung so weniger kolloider Partikeln Anlass geben, dass zur Feststellung dieses Zuwachses die Empfindlichkeit der Messmethode der Doppelbrechung nicht annähernd ausreichte.

Gang des Leitvermögens während der Umwandlung.

Zwischen den beiden eben erörterten Möglichkeiten der Aggregation gestreckter Micele lässt sich weiterhin entscheiden durch Verfolgen des Ganges der elektrischen Leitfähigkeit des Systems während der Umwandlung. Verschiedene Arten der Aggregation müssten den elektrischen Widerstand verschieden beeinflussen, da der Stromtransport in diesen Systemen praktisch ausschliesslich durch die Mizellen besorgt wird.

Fig. 2 stellt das Schema einer solchen Mizelle dar. Den Kern der Mizelle bildet das gestreckte kristallisierte Teilchen von neutralem fettsaurem Salz. Dieses ist aufgeladen durch Fettsäureanionen, die durch Dissoziation der in der Oberfläche des kristallinen Micels sitzenden Moleküle des fettsauren Salzes[1]) entstanden. Die davon abdissoziierten Natriumionen bilden als lockerer Ionenschwarm die äussere Belegung einer diffusen elektrischen Doppelschicht.



Fig. 2.

Das Leitvermögen eines Systems mit derartigen Mizellen bei einer gegebenen Konzentration an zerteilter Substanz ist gegeben durch die Beweglichkeit dieser Mizellen und durch die Zahl der auf ihnen insgesamt vorhandenen elektrischen Ladungen. Bei gleich-

---

die auch durch weiteres Längenwachstum nicht verbessert werden kann. Je geringer die gewählte Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare ist, desto stärker kann die Verlängerung der Teilchen sein, bevor Sättigung eintritt.

[1]) Vgl. die Fig. 15 der vorstehenden Abhandlung in dieser Zeitschrift von P. A. Thiessen und R. Spychalski, Anordnung der Moleküle in Seifenmicelen (S. 453).

artigem Bau der kristallinen Teilchen ist die Zahl der Ladungen proportional der gesamten Oberfläche der Teilchen.

Die Beweglichkeit der Teilchen im elektrischen Feld ist in weiten Grenzen unabhängig von ihrer Grösse[1]); sie ändert sich somit auch im Verlauf einer Aggregation der Teilchen erst dann, wenn sich die Partikeln gegenseitig räumlich in ihrer Bewegung hindern. Danach hängt der Gang des elektrischen Leitvermögens bei verschiedenen Arten der Aggregation hier im wesentlichen ab von der Änderung der gesamten Oberfläche der Mizellen, die den Stromtransport besorgen.

Über die Art der Oberflächenänderung bei der Aggregation lassen sich gut begründbare Vorstellungen entwickeln.

Die Aggregation von Partikeln in kolloiden Zerteilungen ist im allgemeinen erst möglich nach der Entladung der Teilchen unter das kritische Potential. In besonderen Fällen können jedoch auch geladene Teilchen aggregieren; dies ist dann der Fall, wenn die Ladungen gleichen Vorzeichens einander genäherter Teilchen zusammen mit Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens aus der äusseren Belegung der Doppelschicht ein Ionengitter bilden können. Diese Möglichkeit ist gegeben, wenn die Ladung solcher Teilchen ursprünglich zustande kommt durch Dissoziation ionisierbarer Gruppen in den äussersten Netzebenen eines Micels, wie es bei den hier untersuchten Systemen der Fall ist. Die Aggregation muss in solchen Fällen auf einer Sammelkristallisation beruhen.

Im vorliegenden Fall berechtigt uns die Feststellung der Identität der Kristallstruktur der Partikeln in Hydrosolen und Hydrogelen[2]) der Alkalisalze höherer Fettsäuren dazu, die Aggregation der Partikeln in diesen hochübersättigten Lösungen grundsätzlich als eine derartige Sammelkristallisation aufzufassen. Diese erfolgt unter Bildung neuer Netzebenen, die jeweils zwei Partikeln gemeinsam sind. Die Besetzung der Ebenen, die als Aussenflächen der Mizellionen in Frage kommen, ist durch Röntgenuntersuchungen bekannt: sie enthalten sämtlich Carboxylionen in verschieden dichter Anordnung. Eine gemeinsame Gitterfläche bei der Aggregation der Mizellen kann nur entstehen, wenn die Ladungen genäherter Oberflächenteile elektrostatisch kompensiert werden, d. h. wenn bei einer Annäherung der Mizellen gleichzeitig eine Anzahl von Natriumionen in den Gitter-

---

[1]) Vgl. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Bd. I. [2]) Vgl. P. A. Thiessen und R. Spychalski, Anordnung der Moleküle in Seifenmicelen (siehe die vorstehende Abhandlung in dieser Zeitschrift).

verband einspringt. Diese müssen der Zahl nach äquivalent sein den Carboxylionen der bei der Aggregation zusammentreffenden Flächen und können nur benachbarten Bereichen des äusseren Ionenschwarms der stark genäherten Mizellen entnommen werden. Die mit einem solchen Vorgang verbundene Einbusse an freien Ladungen, die für die elektrolytische Leitung in Betracht kommen, ist um so grösser, je grössere Bereiche der Teilchenoberfläche bei der Aggregation zusammentreten.

Die Verminderung der Gesamtoberfläche ist bei verschiedener Art der Packung sehr verschieden. In den Fig. 3 und 4 ist der Verlust an freier Oberfläche, und damit an freien Teilchenladungen, schematisch dargestellt, wie er sich bei verschiedener Art der Aggregation ergeben würde. Erfolgt die Sammelkristallisation unter vorangehendem Dickenwachstum (Fig. 3) der Mizellen, so tritt ein starker Rückgang in der Zahl der gesamten freien Ladungen auf. Dieser ist indes sehr

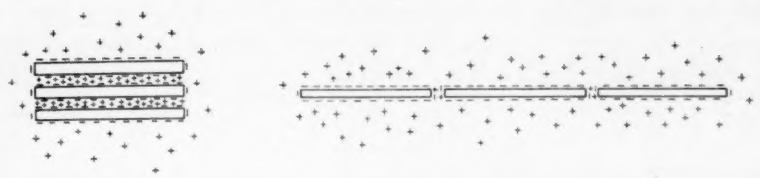


Fig. 3. Fig. 4.

gering bei vorangehendem Längenwachstum der Mizellen (Fig. 4), d. h. bei einer Vereinigung der gestreckten Partikeln mit ihren schmalen Stirnflächen. Infolge der verschiedenen Oberflächenverminderung muss der Einfluss auf das elektrische Leitvermögen der Systeme in beiden Fällen sehr verschieden sein. Die Aggregation zu Bündeln, wie sie in Fig. 3 dargestellt ist, sollte mit einer starken Abnahme des elektrischen Leitvermögens verbunden sein, während die Bildung der langen Fäden dieses nur wenig beeinflussen sollte.

Die vorangehende Überlegung gilt für den Fall, dass die Ladungsdichte, d. h. die Zahl der Ladungen bezogen auf die Flächeneinheit, auf den einzelnen Bereichen der Oberfläche des Mizellions gleich ist. Es ist indes durch Untersuchung der Mizellen im Röntgenlicht festgestellt worden, dass die schmalen Stirnflächen der Micelstäbchen am wenigsten dicht mit Ladungen besetzt sind[1]). Die Bildung der langen

[1]) Vgl. P. A. Thiessen und R. Spychalski, Die Anordnung der Moleküle in Seifenmicelen (siehe die vorstehende Abhandlung in dieser Zeitschrift).

Fäden ist also nicht nur deshalb mit besonders geringen Verlusten an freien Ladungen verbunden, weil dabei die geringste Oberflächeneinbusse eintritt, sondern auch deshalb, weil diese an sich schon kleinsten Flächen noch besonders dünn mit Ladungen besetzt sind. Der bereits für gleiche Ladungsdichte zu erwartende Unterschied im Rückgang des Leitvermögens bei verschiedener Art der Aggregation wird also noch wesentlich verschärft.

Der Gang des Leitvermögens wurde hier an dem gleichen unterkühlten 15%igen Hydrosol von *Na*-Oleat während der Umwandlung in das Gel verfolgt, an dem die Änderung der Strömungsdoppelbrechung gemessen wurde[1]). Unmittelbar nach jeder Bestimmung des Wertes der Doppelbrechung wurde jeweils das spezifische Leitvermögen gemessen. Die Ergebnisse sind dargestellt in Kurve $\varkappa$ der Fig. 1 (Ordinate: Zeit in Minuten, Abszisse: spezifisches Leitvermögen in reziproken Ohm). Das elektrische Leitvermögen und die Doppelbrechung sind mit annähernd gleicher Genauigkeit gemessen und dargestellt. Es ist zu ersehen, dass im Verlauf von mehr als 2 Stunden die Strömungsdoppelbrechung ansteigt, während das Leitvermögen sich nicht ausserhalb der Fehlergrenzen ändert. Diese Erscheinung ist nur vereinbar mit der Vorstellung, dass in dieser Phase der Umwandlung (also in ihrem Anfang) die Aggregation der gestreckten Mizellen lediglich unter Bildung langer Fäden ohne Dickenwachstum erfolgt.

Mit dieser Auffassung vereinbar ist die ultramikroskopische Beobachtung, dass bei der Entstehung des opaken Gels die dafür charakteristischen Fäden auf einmal in ihrer ganzen Länge erscheinen[2]). Sie entstehen also offenbar durch Zusammenlagerung langer, sehr dünner amikroskopischer Fäden, die in dieser Phase der Umwandlung bereits vorgebildet sein müssen.

Der hier beobachtete Gang der Leitfähigkeit steht im Einklang mit früheren Beobachtungen von J. MacBain und M. E. Laing[3]). Dort wurde gefunden, dass das elektrische Leitvermögen des Hydrosols bis zur Entstehung einer klaren Gallerte nahezu unverändert bleibt.

Das Gleichbleiben des Leitvermögens sich umwandelnder Hydrosole trotz starker Viscositätsunterschiede blieb damals unerklärlich.

---

[1]) Die Versuche wurden gemeinsam mit Fräulein Dr. E. Triebel ausgeführt.
[2]) Zsigmondy und Bachmann, Koll. Z. **11**, 145. 1912. [3]) Vgl. J. MacBain und M. E. Laing, Trans. chem. Soc. **117**, 1506. 1920.

Es findet nun seine zwanglose Deutung durch den oben aufgezeigten Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand und der Art der Aggregation stäbchenförmiger kristallisierter Mizellen.

Zu deuten bleibt indes noch die gleiche elektrische Leitfähigkeit von Hydrosolen und den daraus entstehenden klaren Gallerten. Um die hohe Formfestigkeit dieser Systeme zu verstehen, muss unbedingt das Vorliegen eines Gerüsts in ihnen angenommen werden, dessen Glieder fest stehen oder zum mindesten nur schwer gegeneinander beweglich sind. Diese Forderung scheint zunächst im Widerspruch zu stehen mit der beobachteten unveränderten Leitfähigkeit gegenüber dem Hydrosol. Indes wäre diese scheinbare Unstimmigkeit zu verstehen, wenn eine Form des Gelgerüstes vorläge, die eine hohe Festigkeit bewirkt bei so geringem Aufwand an Gerüstsubstanz, dass die Einbusse an beweglichen, den Strom transportierenden Strukturelementen, im Leitvermögen nicht merklich wird.

Derartige Gerüstformen sind in der Tat möglich. Ein typisches Beispiel dafür ist das Gel des Glaskörpers im Wirbeltierauge[1]). In diesem Gel kommt in einer Salzlösung physiologischer Konzentration nur rund 0·1% der Gesamtsubstanz als gerüstbildender Stoff in Frage, und dennoch hat der Glaskörper eine sehr bemerkenswerte Festigkeit. Es liess sich ultramikroskopisch zeigen, dass das Gerüst dieses Gels aus einem losen Netz sehr langer feiner Fäden besteht.



Fig. 5.

Eine durchaus ähnliche Struktur aus langen gekreuzten Fäden in loser Packung liess sich feststellen in einer klaren Gallerte[2]) von *Na*-Oleat, die gewonnen war durch langsame Umwandlung eines unterkühlten Hydrosols, und die das gleiche elektrische Leitvermögen wie dieses hatte. Die Struktur ist in Fig. 5 dargestellt. Sie wurde aufgenommen im Kardioid-Ultramikroskop bei sehr intensiver Beleuchtung, und sie entspricht in der äusseren Erscheinung völlig dem ultramikroskopischen Bild, das der Glaskörper eines Rinderauges bietet. Beim Vorliegen einer solchen Struktur, bei der bereits ein sehr geringer Anteil des insgesamt vorhandenen Kolloid zerteilten Materials als festliegende Gerüstsubstanz eine relativ sehr grosse Menge von Flüssigkeit zu immobilisieren vermag, ist eine grosse Formbeständigkeit des Systems durchaus ver-

[1]) Baurmann und Thiessen, Nachr. Götting. Ges., Math.-phys. Kl. **1922**.
[2]) Die Untersuchung dieser Gallerte erfolgte gemeinsam mit Fräulein Dr. E. Triebel.

einbar mit einem so geringen Rückgang des Leitvermögens, dass dieser selbst bei feinen Messungen nicht feststellbar ist.

Auf Grund der oben entwickelten Vorstellung über den Zusammenhang zwischen der Art der Aggregation und der Änderung des elektrischen Leitvermögens muss erwartet werden, dass bei der Bildung von dicken parallelen oder von sphärolitischen (Fig. 6) Stäbchenaggregaten das elektrische Leitvermögen sinken muss. Die Entstehung derart dichter Packungen aus parallel gerichteten Fäden ist ultramikroskopisch beobachtbar bei der Bildung des opaken festen Gels von *Na*-Oleat. Makroskopisch beobachtbar sind unter bestimmten Abkühlungsbedingungen kugelige Kerne[1]), in denen die Mizellen sphärolitisch angeordnet sind. Leitfähigkeitsmessungen an den hier vorliegenden *Na*-Oleatsystemen, zeigten in diesen Stadien der Umwandlung, frühere analoge Beobachtungen von J. MacBain und M. E. Laing bestätigend, tatsächlich ein starkes Absinken der bis dahin konstanten Leitfähigkeit.

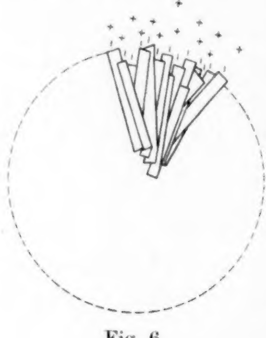


Fig. 6.

Zusammenfassung.

Der Gang der Strömungsdoppelbrechung und des elektrischen Leitvermögens eines unterkühlten Hydrosols von Natriumoleat, das sich unter konstanten äusseren Bedingungen (Konzentration und Temperatur unverändert) umwandelt, wird verfolgt. Die dabei beobachteten Erscheinungen, vereint mit den gewonnenen Erfahrungen über die Natur der Partikeln im Grundsystem der Umwandlung, erlauben es, den Aufbau des Gerüstes bei der Sol-Gelumwandlung im Sinne der Strukturlehre der Kolloide lückenlos zurückzuführen auf Grösse, Gestalt und Raumerfüllung der Teilchen, sowie auf die Molekülorientierung und Ladungsanordnung in den Partikeln.

---

[1]) Vgl. P. A. Thiessen und E. Triebel, Z. anorg. Ch. **179**, 267. 1929.

Bücherschau.

Glas. Seine Herstellung und Verwendung, von F. H. ZSCHACKE. Mit einem Begleitwort von Dr. F. ECKERT. XIV + 208 Seiten mit 23 Figuren und zahlreichen Tabellen. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930. Preis geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Der behandelte Stoff umfasst mehr, als der Titel vermuten lässt, insofern als ein grosser Teil des Buches sich mit den verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glases sowie seinen theoretischen Grundlagen befasst. Das Buch ist als Band 24 der von Prof. Dr. B. RASSOW herausgegebenen „Technischen Fortschrittsberichte" erschienen, die in möglichst gedrängter Form einen umfassenden Überblick über bestimmte Sonderfächer geben und durch zahlreiche Literaturangaben dem Techniker die Weiterarbeit ermöglichen sollen. Dementsprechend hat der Verfasser mit ausserordentlichem Fleiss den grössten Teil der einschlägigen Literatur verarbeitet. Das Buch zitiert in seinen Fussnoten fast 2000 Literaturstellen. Es ist verständlich, dass es bei Berücksichtigung eines so umfangreichen Materials und bei dem vorgeschriebenen Umfang nicht möglich war, auf die verschiedenen Abhandlungen ausführlicher einzugehen; vielmehr sind dieselben häufig nur stichwortweise behandelt, so dass man manches ausführlicher dargestellt sehen möchte. Dass es bei der Bearbeitung eines so umfangreichen Materials dem Verfasser offenbar nicht immer möglich war, die Originalliteratur eingehend selber zu studieren, wird man bei der Fülle des Stoffes entschuldigen. Jedenfalls erfüllt das Buch sehr wohl seinen Zweck, schnell über die bereits vorhandenen Arbeiten zu orientieren.

F. Weidert.

Eingegangene Bücher.

v. ANGERER, E., Wissenschaftliche Photographie. 185 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Geh. M. 11.—, geb. M. 12.50.

BLACKTIN, S. C. und ROBINSON, H., Spontaneous electrification in coaldust clouds. Safety in Mines Research Board Paper, Nr 71. 17 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1931.) 6 d net.

BOHR, NIELS, Atomtheorie und Naturbeschreibung. Vier Aufsätze. 77 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1931.) Geh. M. 5.60.

Bulletin of the Michigan College of Mining and Technology. Gen. Inform. for the Year 1931—1932. Bd. IV, Nr. 4. 140 Seiten. (College Houghton, Michigan.)

KAST-METZ, Chemische Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe. 583 Seiten. (Vieweg & Sohn, Braunschweig 1931.) Geh. M. 40.—, geb. M. 42.80.

KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. (Julius Springer, Berlin 1931.) Geh. M. 32.—, geb. M. 33.80.

KOLTHOFF, I. M., Die Massanalyse. II. Teil: Die Praxis der Massanalyse. 2. Aufl. 612 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1931.) Geh. M. 28.—, geb. M. 29.40.

Revista de Chimica pura e applicada. III. Serie. V. Ano. Nr. 1 bis 4. Jan. a Dez. 1930. 136 Seiten. (Tip. da Enciclopedia Portuguesia Lim. a, Porto.)

Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. Bd. III: Heterocyclische Verbindungen. 12. Aufl. 418 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Geh. M. 26.—, geb. M. 28.—.

Schwab, Georg-Maria, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. 249 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1931.) Geh. M. 18.60, geb. M. 19.80.

Taylor, Hugh S., A Treatise on Physical Chemistry. Bd. I und II. 1766 Seiten. (D. van Nostrand Co., New York 1931.) $ 15.—.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Autorenregister von Band 156.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt., bzw.
Herrn Prof. Dr. Simon, Breslau 16, Borsigstr. 22.

